

Universität Regensburg

Dezember 2013

Dissertation

**Synthese und Charakterisierung
photokatalytisch aktiver PbBiO_2Br -
Nanopartikel**

Stephan Dankesreiter



Zur Erlangung des Doktorgrades der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) der Fakultät für
Chemie und Pharmazie der Universität Regensburg

“A philosopher once said: ‘It is necessary for the very existence of science that the same conditions always produce the same results’.

Well, they do not.”

- Richard Feynman, 1965

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner für die Gelegenheit bedanken, ein überaus interessantes, spannendes und zukunftsweisendes Forschungsgebiet zu bearbeiten. Insbesondere danke ich ihm für anregende Diskussionen, die fachliche Unterstützung sowie die mir gewährten Freiheiten.

Weiterhin möchte ich den Personen am Lehrstuhl danken für ihre fachliche und menschliche Unterstützung, die zum Gelingen dieser Arbeit maßgeblich beitrug. Besonderer Dank gilt hierbei meinen Kolleginnen und Kollegen (in alphabetischer Reihenfolge) Sharareh Arab Bagheri, Frederik Bachhuber, Claudia DeGorgi, Dominik Frank, Daniel Fiedler, Daniel Friedrich, Andrea Furtner, Sebastian Greil, Dominik Gigl, Sebastian Huber, Alois Lecker, Sebastian Maderlehner, Philipp Peter, Florian Pielnhöfer, Patrick Pohla, Constantin Pompe, Thomas Rödl, Stefan Rommel, Jan Rothballer, Nadia Rück, Stefan Seidlmayer, Alexander Spengler, Max Vilsmeier, Christoph Vitzthumecker, Verena Winkler, Karolina Warzycha, Richard Wehrich und Wenjie Yan.

Des Weiteren möchte ich mich für die tatkräftige Unterstützung bei den Angestellten (in alphabetischer Reihenfolge) Martina Andratschke, Manuele Avola, Daniela Garcia, Freya von Krzivanek, Franz Rau, Ulrike Schiesl, Marc Schlosser, Denise Trapp, Katharina Trögl und Florian Truksa bedanken.

Ferner geht mein besonderer Dank an Frau Maria Cherevatskaya für die ausdauernde Untersuchung der photokatalytisch möglichen Reaktionen von PbBiO_2Br . Auch möchte ich mich bei Anna Eisenhofer, Peter Schroll, Peter Raster und Johannes Franz für die anregenden Diskussionen und fachliche Unterstützung in organischer Chemie bedanken.

Weiterhin bedanke ich mich bei Prof. Dr. Horst Kisch von der Universität Erlangen für die Gelegenheit, Flachbandpotentiale zu bestimmen.

Besonders möchte ich mich bei Herrn Rainer Müller für seine unermessliche Geduld bei der Messung der BET-Isotherme bedanken.

Ferner möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Josef Zweck, Frau Olga Ganicheva und Herrn Prof. Dr. Reinhard Rachel für eine Vielzahl an Messungen am Transmissionselektronenmikroskop bedanken.

Ganz besonderer Dank gebührt allen Mitgliedern des Graduiertenkollegs GRK 1626 chemische Photokatalyse für die herzliche Aufnahme und die spannenden Diskussionen. Besonders möchte ich Herrn Prof. Dr. Burkhard König, Frau Susanne Schulze und Frau Britta Badziura danken.

Auch möchte ich mich bei Herrn Julian Kaiser vom Helmholtz-Zentrum Berlin bedanken.

Nicht zuletzt gilt mein Dank meiner Frau Elisabeth Dankesreiter, meinen Eltern Doris und Franz Dankesreiter, meinen Schwiegereltern Johanna und Georg Kreutzer, meinen Geschwistern Angelika, Melanie und Christoph Dankesreiter sowie meinem Schwager Raimund Kreutzer für ihre Unterstützung während meiner gesamten Studien- und Promotionszeit.

Die praktischen Arbeiten wurden von November 2009 bis April 2013 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg am Arbeitskreis Prof. Dr. Arno Pfitzner durchgeführt.

Diese Arbeit wurde von Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner angeleitet.

Einreichung des Promotionsgesuchs: Dezember 2013

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Dezember 2013

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender: Herr Prof. Dr. B. Dick

1. Gutachter: Herr Prof. Dr. A. Pfitzner

2. Gutachter: Herr Privatdozent Dr. R. Weihrich

Weiterer Prüfer: Herr Prof. Dr. W. Kunz

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe des Literaturzitats gekennzeichnet. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt. Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Regensburg, Dezember 2013

Stephan Dankesreiter

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | Einleitung..... | 1 |
| 2 | Heterogene Photokatalyse mit anorganischen Halbleitern..... | 5 |
| 2.1 | Der Honda-Fujishima-Effekt | 5 |
| 2.2 | Bandstruktur und Bandlücke | 7 |
| 2.3 | Das Fermi-Niveau | 13 |
| 2.4 | Bestimmung der Fermienergie | 14 |
| 2.5 | Ladungstrennung | 15 |
| 2.6 | Der Quantum-size Effekt | 17 |
| 2.7 | Photokatalytisch aktive Nanopartikel..... | 20 |
| 3 | Charakterisierungsmethoden | 25 |
| 3.1 | Röntgenpulverdiffraktometrie | 25 |
| 3.1.1 | Erzeugung monochromatischer Röntgenstrahlen | 25 |
| 3.1.2 | Röntgenbeugung..... | 27 |
| 3.1.3 | Die Bragg-Gleichung | 29 |
| 3.1.4 | Diffraktometrie an Nanopartikeln | 31 |
| 3.2 | Diffuse Reflexionsspektroskopie | 33 |
| 3.2.1 | Grundlagen..... | 33 |
| 3.2.2 | Die Kubelka-Munk-Theorie..... | 35 |
| 3.2.3 | Apparative Grundlagen – die Ulbricht-Kugel | 38 |
| 3.3 | Transmissionselektronenmikroskopie | 39 |
| 3.3.1 | Grundlagen..... | 39 |
| 3.3.2 | Apparative Grundlagen und Bildgebung..... | 42 |
| 3.4 | Die Oberflächenbestimmung mittels isothermer Gasadsorption..... | 44 |
| 3.4.1 | Grundlagen..... | 44 |
| 3.4.2 | Physisorption nach der BET-Theorie..... | 45 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 4 | Experimentalteil | 50 |
| 4.1 | Hochtemperatursynthese zur Herstellung von PbBiO ₂ Br-Bulkpartikeln . | 50 |
| 4.2 | Dispersionsmethode | 50 |
| 4.2.1 | Dispersionssynthesen in Ethylenglycol | 51 |
| 4.2.2 | Dispersionssynthesen in H ₂ O | 52 |
| 4.3 | Präzipitationsmethode | 54 |
| 4.3.1 | Präzipitationssynthesen unter Verwendung von Tensiden | 56 |
| 4.3.2 | Präzipitationssynthesen mit verringerter Eduktkonzentration | 56 |
| 4.3.3 | Präzipitationssynthesen im Lösungsmittelgemisch H ₂ O/ Dioctylether ... | 56 |
| 4.4 | Probenvorbereitung und verwendete Analysemethoden | 58 |
| 4.4.1 | XRD Analyse | 58 |
| 4.4.2 | UV-Vis DRS-Messungen | 59 |
| 4.4.3 | FT-IR Messungen | 59 |
| 4.4.4 | TEM-Aufnahmen..... | 59 |
| 4.4.5 | REM-Aufnahmen | 59 |
| 4.4.6 | Photokatalytische Testreaktion | 60 |
| 4.5 | Verwendete Chemikalien | 62 |
| 5 | Ergebnisse und Diskussion..... | 63 |
| 5.1 | Bulkreferenzmaterial | 63 |
| 5.2 | EG vermittelte Hochtemperatursynthese von PbBiO ₂ Br | 68 |
| 5.3 | Dispersionsmethode | 69 |
| 5.3.1 | Synthesen in EG-Dispersionen..... | 69 |
| 5.3.2 | Synthesen in wässrigen Dispersionen | 88 |
| 5.3.3 | Einfluss von PAS auf die Partikelgröße | 94 |
| 5.3.4 | Diskussion und Zusammenfassung der Ergebnisse | 106 |
| 5.4 | Präzipitationsmethode | 111 |
| 5.4.1 | Einfluss der PAS-Konzentration..... | 111 |
| 5.4.2 | Einfluss der Art und der Konzentration des Co-Tensids | 116 |

| | | |
|---------|--|-----|
| 5.4.2.1 | Verwendung von DTAB..... | 117 |
| 5.4.2.2 | Verwendung von MTAB | 118 |
| 5.4.2.3 | Verwendung von CTAB..... | 120 |
| 5.4.2.4 | Verwendung von OTAB | 123 |
| 5.4.3 | Einfluss der Edukt-Konzentration | 127 |
| 5.4.3.1 | Synthesen ohne Co-Tenside..... | 127 |
| 5.4.3.2 | Verwendung von DTAB..... | 129 |
| 5.4.3.3 | Verwendung von CTAB..... | 132 |
| 5.4.3.4 | Verwendung von OTAB | 134 |
| 5.4.4 | Synthese der Partikel im Lösungsmittelgemisch Dioctylether/H ₂ O..... | 137 |
| 5.4.5 | Abhängigkeit der Gitterkonstanten vom Br ⁻ -Gehaltes der Produkte | 142 |
| 5.4.6 | Diskussion und Zusammenfassung der Ergebnisse..... | 144 |
| 6 | Zusammenfassung und Ausblick..... | 152 |
| 7 | Literaturverzeichnis | 156 |
| 8 | Anhang..... | 164 |
| 8.1 | Probendeclaration | 164 |
| 8.1.1 | Hochtemperatursynthesen | 164 |
| 8.1.2 | Dispersionsmethode..... | 164 |
| 8.1.2.1 | Dispersionsmittel EG..... | 164 |
| 8.1.2.2 | Dispersionsmittel H ₂ O | 165 |
| 8.1.3 | Präzipitationsmethode..... | 166 |
| 8.1.3.1 | Verwendung von Tensiden unterschiedlicher Konzentrationen..... | 166 |
| 8.1.3.2 | Verringerung der Substratkonzentration | 167 |
| 8.1.3.3 | Lösungsmittelgemisch aus Dioctylether und H ₂ O | 167 |
| 8.2 | Indizierungen..... | 168 |
| 8.2.1 | Bulk-Referenzmaterial..... | 168 |
| 8.2.2 | Partikel aus EG Dispersionen..... | 169 |
| 8.2.3 | Partikel aus H ₂ O Dispersionen | 176 |

| | | |
|---------|---|-----|
| 8.2.4 | Partikel der Präzipitationsmethode | 179 |
| 8.2.5 | Partikel der Präzipitationsmethode mit reduzierter Edukt-Konzentration..... | 195 |
| 8.2.6 | Partikel der Präzipitationsmethode in organisch/anorganischen Lösungsmitteln..... | 204 |
| 8.3 | Bandlücken in Abhängigkeit des Aspektverhältnisse | 206 |
| 8.4 | Zuordnung der IR-Schwingungen | 208 |
| 8.5 | UV-Vis Spektren | 209 |
| 8.5.1 | DRS Spektren | 209 |
| 8.5.1.1 | Referenz | 209 |
| 8.5.1.2 | Dispersionssynthese mit EG als Dispersionsmittel | 209 |
| 8.5.1.3 | Dispersionssynthese mit H ₂ O als Dispersionsmittel | 210 |
| 8.5.1.4 | Präzipitationssynthese mit Standardkonzentrationen | 211 |
| 8.5.1.5 | Präzipitationsmethode mit verringerter Eduktkonzentration..... | 212 |
| 8.5.1.6 | Präzipitationsmethode in DOE/H ₂ O | 212 |
| 8.5.2 | Katalysetests | 213 |
| 8.5.2.1 | <i>MB</i> Spektren | 213 |
| 8.5.2.2 | Adsorptionskorrigierter <i>MB</i> Abbau | 213 |
| 8.6 | Versuchsparameter der enantioselektiven Alkylierung | 214 |

1 Einleitung

Die Entwicklung von kleinen und kleinsten Partikeln ist eine der Schlüsseltechnologien moderner Wissenschaften. Seit den 1980er Jahren sind diese Teilchen besser unter dem Schlagwort „Nanopartikel“ (gr. „nanos“ = Zwerg) bekannt. Die Nanotechnologie, die sich mit der Herstellung und Charakterisierung dieser ca. 1 – 150 nm großen „Zwergteilchen“ beschäftigt, verknüpft dabei unterschiedliche Disziplinen, wie etwa Physik, Chemie, Biologie und Medizin. Ein wichtiges Ziel bei der Entwicklung von Nanopartikeln ist die Verbesserung von gewissen Materialeigenschaften, die das Bulkmaterial bereits aufweist. Dadurch werden getreu dem Motto „weniger ist mehr“ gleiche Stoffeigenschaften mit lediglich einem Bruchteil der ansonsten notwendigen Menge an Ausgangsmaterialien realisiert.

Allerdings beruht das große Interesse an Nanopartikeln nicht nur auf dem ressourcenschonenden Materialeinsatz, sondern zum Großteil auf der Entwicklung neuer, im Vergleich zum Bulk verschiedener Eigenschaften und Anwendungen. Ein historisches Beispiel ist der Cassius'scher Goldpurpur, der durch Reduktion von Tetrachlorogoldsäure mit Zinnchlorid hergestellt wird.^[1] Die dabei entstehenden Gold-Nanopartikel zeigen nicht die von Gold gewohnte gelbe Farbe, sondern sind aufgrund ihrer geringen Größe und der dadurch auftretenden Plasmonenresonanz purpurfarben.^[2] Aufgrund ihrer kräftigen Farberscheinung wurden Goldnanopartikel vielfach in der Glas- und Keramikmalerei eingesetzt.

Auch heute erfreut sich die Forschung an metallischen Nanopartikeln anhaltender Beliebtheit. Dabei sind vor allem katalytische,^[3, 4] magnetische^[5, 6] und optische Eigenschaften, wie Plasmonenresonanz,^[7, 8] im Zentrum wissenschaftlicher Arbeiten. Auch binäre, nanoskalierte Verbindungen weisen interessante Eigenschaften auf. Dabei wurden vor allem Metalloxide, -sulfide und -selenide, wie TiO_2 ^[9-14], CdS ^[15, 16] und CdSe ,^[17] aufgrund ihrer relativ einfachen Darstellungsmethoden und interessanten optischen Eigenschaften, wie etwa Fluoreszenz, ausgiebig untersucht. Viele dieser Systeme eignen sich beispielsweise für die photokatalytische Wasserstofferzeugung durch Wasserspaltung^[18-20] sowie für die Herstellung von Quanten-Punkte^[21-24].

Viele ternäre Nanopartikel zeigen eine Lichtabsorbanz im Bereich des sichtbaren Lichts und wurden daher unter anderem bei photokatalytischen Anwendungen erfolgreich eingesetzt. Beispielsweise zeigen nanoskalierte Oxidpartikel, wie

FeNbO_4 ^[25] und SrTiO_3 ^[26] sowie Metalloxohalogenide, wie z.B. BiOBr , die Fähigkeit, photokatalytisch Farbstoffe abzubauen bzw. auch Wasser zu spalten. Dabei beobachtete man, dass nanoskalierte Photokatalysatoren um ein Vielfaches effektiver sind als ihre Bulkverbindungen. Dies liegt an der stark vergrößerten Oberfläche der Nanopartikel, die bei Partikeln dieser Größenordnung erwartungsgemäß die physikalisch-chemischen Eigenschaften dominiert.^[27]

Die Herstellung nanoskalierter Materialien ist dabei sehr vielfältig und bisweilen äußerst unkonventionell^[28]. Grundsätzlich gibt es bei der Synthese der Nanoteilchen zwei unterschiedliche Herangehensweisen. Zum einen ist der „Top-down“-Ansatz zu nennen. Hier werden Nanopartikel mit physikalischen Methoden, beispielsweise der Lithographie^[27] oder dem Kugelmühlenverfahren^[29], hergestellt. Die andere Herangehensweise stellt der sogenannte „Bottom-up“-Ansatz dar, bei dem selbstorganisierende Prozesse verwendet werden, um Nanopartikel zu erhalten. Ein häufig verwendeter Prozess ist die „Hot-injection“-Methode, bei der beispielsweise ein Fällungsreagenz in eine erhitzte Präkursorlösung injiziert wird.^[30] Eine äußerst elegante Syntheseroute stellt die Präzipitation von Partikeln aus Lösungen dar. Dabei wird die unterschiedliche Löslichkeit von Verbindungen in saurer bzw. basischer Lösung ausgenutzt, um Nanopartikel herzustellen.^[31]

Auch die Darstellung mit der Polyolmethode folgt der Bottom-up-Philosophie. Mit dieser Methode, die als Sol-Gel-Prozess beschreiben werden kann^[32], ist es möglich, eine Vielzahl von metallischen Nanopartikeln sowie nanoskalierten binären und ternären Metalloxiden^[32-34] und -sulfiden^[35] zu synthetisieren. Bei metallischen Partikeln wird sich dabei der reduzierenden Eigenschaften hochsiedender Alkohole bedient, um die gewünschten Teilchen zu erhalten. Die Darstellung oxidischer Nanopartikel hingegen nutzt die chelatisierenden Eigenschaften dieser Polyole aus. Die größenbegrenzende Wirkung erfolgt dabei aus der Belegung von Wachstumsflächen der Kristalle.^[32]

Aber diese Methode ist längst nicht auf die Synthese binärer oder ternärer Metalloxide und -sulfide beschränkt. Auch bei der Herstellung photokatalytisch aktiver Bismutoxohalogenide, z.B. BiOBr -Partikel, greift man auf die wachstumsbeschränkenden Eigenschaften von Diolen, insbesondere Ethylenglycol, zurück.^[36] Die auf diese Weise unter milden Reaktionsbedingungen hergestellten sphärischen Partikel bestehen aus kleinen plättchenartigen BiOBr -Einheiten.^[36] Interessant sind diese Verbindungen besonders wegen der Vielseitigkeit ihrer

Darstellung, was zu Teilchen unterschiedlicher Größe führt. Hydrothermale Synthesen liefern Plättchen mit 1 μm Länge und 100 nm Dicke,^[37] wohingegen inverse Mikroemulsionen Nanopartikel mit einer Größe von 20 nm^[38] und der Einsatz von kationischen Tensiden Nanoflakes mit 1 μm Länge und 30 nm Dicke^[39] hervorbringen. All diese Partikel zeigen zudem gute photokatalytische Eigenschaften bei der Zersetzung von organischen Farbstoffen in wässrigen Lösungen. Allerdings besitzt BiOBr eine relativ große Bandlücke von 2,9 eV (= 428 nm),^[40] wodurch die Verwendung von UV-Licht bei photokatalytischen Reaktionen ratsam ist.

Eine zu diesem Photokatalysator ähnliche Verbindung ist PbBiO₂Br. Diese weist eine Bandlücke von lediglich 2,47 eV (= 502 nm) ^[41] auf, wodurch ein Einsatz als Photokatalysator, der bereits bei sichtbarem Licht Aktivität zeigt, möglich ist. Untersuchungen, bei denen das photokatalytische Potential dieses Materials erforscht wurde, belegen, dass PbBiO₂Br beim photokatalytischen Abbau von Farbstoffen im sichtbaren Licht konventionellen Photokatalysatoren, wie TiO₂ und BiOBr, weit überlegen ist.^[42] Allerdings, so zeigten neuere Studien, ist PbBiO₂Br zu weitaus anspruchsvolleren Reaktionen fähig als dem Zerstören von Farbstoffen in wässrigen Lösungen.

So gelang es, mit Hilfe dieses Photokatalysators quantitativ die Reduktion von Nitrobenzol zu Anilin durchzuführen. Dabei zeigte sich, dass auch eine Reihe von Nitrobenzol-Derivaten selektiv durch die Einwirkung von sichtbarem Licht und PbBiO₂Br reduziert wurden.^[43]

Allerdings führte man die bisher angesprochenen photokatalytischen Reaktionen nur mit Bulkpartikeln dieser Verbindung durch. Die eingangs angesprochenen Aktivitätsgewinne, wie sie Nanopartikel anderer Photokatalysatoren im Vergleich zu entsprechendem Bulkmaterial aufweisen, könnten Nanopartikel von PbBiO₂Br zu einem vielseitigen Werkzeug in der präparativen organischen Chemie machen. Allerdings gibt es bisher keine Prozedur zur Herstellung dieser nanoskalierten Partikel.

Das Ziel dieser Arbeit war, eine Methode zu entwickeln, mit der diese Nanopartikel hergestellt werden können. Dabei sollten die Nanoteilchen hinsichtlich ihrer photokatalytischen Aktivität den Bulkpartikeln überlegen sein. Zudem sollte untersucht werden, welche Rolle Partikelgröße und -form bei der Photokatalyse spielen.

Das Kapitel 5.1 beschäftigt sich zunächst mit den Eigenschaften der Bulkpartikel, da diese als Referenz für die synthetisierten Nanopartikel dienen. Im Kapitel 5.2 werden kurz die Vorversuche, die zur Entwicklung der Nanopartikelsynthese durchgeführt wurden, beschrieben. Im Kapitel 5.3 wird die bereits bekannte Diolsynthese auf PbBiO_2Br angewandt. Dabei wird die Abhängigkeit der Partikelgröße von den Versuchsparametern Temperatur und Synthesezeit untersucht. Darüber hinaus wird in diesem Kapitel eine alternative Nanopartikeldarstellungsmethode, welche H_2O anstelle von Ethylenglycol verwendet, vorgestellt. Auch wird der Einfluss von Natriumpolyacrylat auf die Partikelgröße untersucht. Die Produkte werden dann in einer photokatalytischen Testreaktion hinsichtlich ihrer Aktivität untersucht.

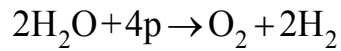
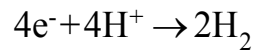
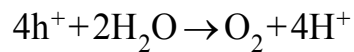
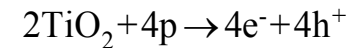
Kapitel 5.4 stellt eine weitere Darstellungsmethode von PbBiO_2Br -Nanopartikeln vor, die auf der Präzipitation zweier Lösungen basiert. Dieses Verfahren wurde bisher lediglich bei einfachen binären oder ternären Verbindungen angewandt. Der Einfluss von Natriumpolyacrylat auf die Partikelgröße wird ebenso untersucht wie die zusätzliche Verwendung von kationischen Tensiden unterschiedlicher Kettenlängen. Des Weiteren wird in diesem Kapitel der Effekt der Eduktkonzentration auf die Teilchengröße untersucht. Am Ende wird kurz auf die Möglichkeit der Partikelfunktionalisierung hingewiesen, indem ein PbBiO_2Br -Gel synthetisiert und charakterisiert wird.

2 Heterogene Photokatalyse mit anorganischen Halbleitern

Die Entwicklung anorganischer Halbleiter für den Einsatz in photokatalytischen Reaktionen ist in der modernen Chemie von zentraler Bedeutung. Mit Hilfe dieser Photokatalysatoren können Systeme entwickelt werden, die saubere und nachhaltige Energie liefern können, indem sie eine umweltfreundliche Energieressource - die Sonne - für chemische Reaktionen nutzbar machen. Die Entwicklung solcher photokatalytischer Reaktionen, die mit Hilfe von heterogenen Photokatalysatoren durchgeführt werden, ist gegenwärtig Ziel intensiver Studien. Der große Vorteil dieser Systeme ist dabei die relativ einfache Wiedergewinnung des Katalysators mittels Sedimentation. Ihr Anwendungsspektrum reicht dabei vom Abbau von Farbstoffen in wässrigen Lösungen,^[7, 22, 42, 44-47] was als Modell für eine Verwendung für die Wasseraufbereitung dient, über die photokatalytische Wasserspaltung zur Energiegewinnung,^[8, 19, 20, 48-53] bis hin zu komplexen organischen Synthesen^[2, 15, 54-57]. All diesen teilweise von Grund auf verschiedenen Reaktionen liegen drei gemeinsame Schritte zugrunde: die Generierung von Elektronen-Loch-Paaren, sogenannten Excitonen,^[58, 59] ihre Weiterleitung an die Oberfläche und die Übertragung der Elektronen auf das Substrat bzw. bei den Löchern vom Substrat zum Photokatalysator. Im folgenden Kapitel soll auf wesentliche Aspekte dieser drei Prozesse kurz eingegangen werden.

2.1 Der Honda-Fujishima-Effekt

Ein gegenwärtig stark diskutierter Ansatz zur Lösung des weltweiten Energieproblems ist die Erzeugung von H_2 mittels photokatalytischer Wasserspaltung. Man verspricht sich davon saubere, erschwingliche und zugleich einfach zugängliche und handhabbare Energie. Dabei ist diese Möglichkeit zur Lösung des Energieproblems keineswegs in jüngster Zeit entstanden. So zeigten Fujishima und Honda bereits 1972, dass H_2O unter Zuhilfenahme einer Halbleiterelektrode aus Rutil und unter Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda < 415 \text{ nm}$ in H_2 und O_2 gespalten werden konnte. Sie vermuteten, dass aufgrund der einfallenden Photonen p in der Halbleiterelektrode Elektronen-Loch-Paare e^- und h^+ entstanden und diese nach folgender Gleichung H_2 und O_2 bildeten:



An der TiO_2 -Oberfläche beobachteten sie die Entwicklung von O_2 , an einer als Gegenelektrode angeschlossenen Pt-Elektrode beobachteten sie die Entstehung von H_2 (Abbildung 2.1).^[60]

Dieser Effekt konnte weiterhin nur beobachtet werden, wenn die Halbleiterelektrode mit Licht bestrahlt wurde. Somit war klar, dass Licht durchaus zur direkten Spaltung von H_2O verwendet werden konnte.

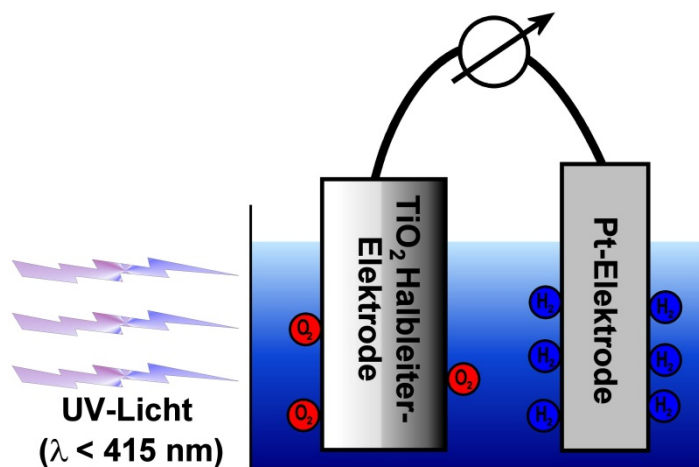


Abbildung 2.1: Photokatalytische Wasserspaltung mit Hilfe einer TiO_2 -Halbleiterelektrode (Honda-Fujishima-Effekt; nach Ref. [60]).

Der damit begründete Honda-Fujishima-Effekt war bahnbrechend, konnte damit doch H_2 direkt mit Hilfe der Sonne aus H_2O erzeugt werden. Über die Jahre wurden weitere Katalysatoren und Additive entwickelt, die die oben beschriebene Reaktion weitaus effektiver katalysieren.^[48, 50, 61, 62] Betrachtet man das solare Emissionsspektrum (Abbildung 2.2), wird jedoch schnell deutlich, dass nur ein sehr geringer Teil des von der Sonne emittierten Lichts UV-Strahlung ist. Der Großteil ist Licht des sichtbaren Spektralbereichs, wobei ein Maximum in der Intensität des Sonnenlichts bei ca. 500 nm (= 2,48 eV) gemessen wird.^[63]

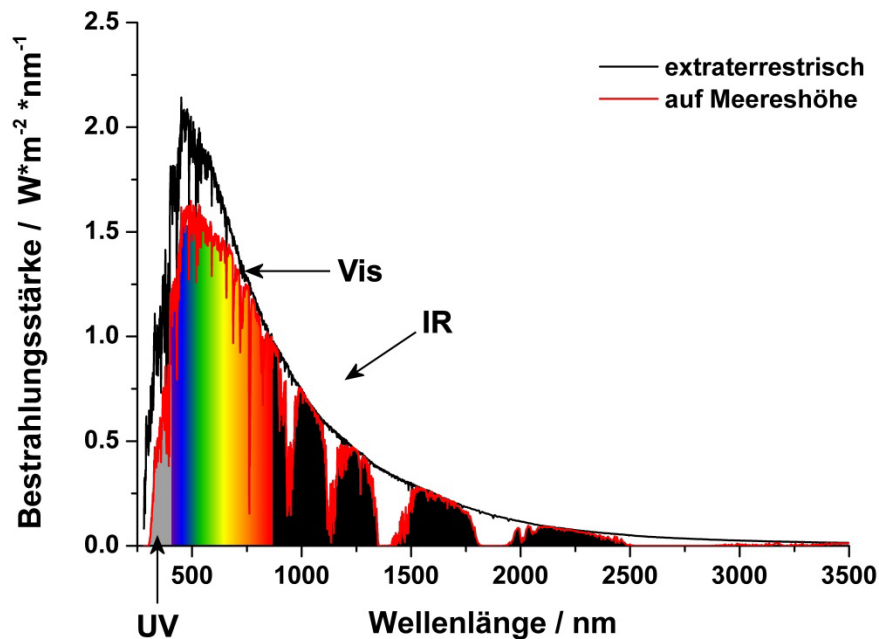


Abbildung 2.2: Emissionsspektrum der Sonne auf der Erde auf Meereshöhe (rote Kurve) und extraterrestrisch außerhalb der Atmosphäre. Nur ein geringer Teil des Lichts wird im UV-Bereich emittiert, das Emissionsmaximum ist im blau-grünen Bereich (um 500 nm = 2,48 eV) zu finden (Daten nach Ref. [63]).

Dadurch ist es für eine photokatalytische Reaktion, bei der mit Sonnenlicht bestrahlt werden soll, wesentlich effektiver, einen Photokatalysator zu verwenden, der bereits im sichtbaren Licht Photonen absorbiert. Diese Eigenschaft, die Umsetzung von sichtbarem Licht ($\lambda > 400$ nm), ist beim Design neuer Photokatalysatoren von entscheidender Bedeutung, da dadurch auf energieaufwändige und kostspielige Beleuchtung verzichtet werden kann. Es konnten bereits Katalysatoren gefunden werden, die mit sichtbarem Licht die photochemische Wasserspaltung ermöglichen.^[64-68]

2.2 Bandstruktur und Bandlücke

Die zentrale Frage jedoch ist: Was macht einen Halbleiter zu einem Photokatalysator? Zunächst ist die Bandstruktur von zentraler Bedeutung.

Sie beschreibt energetisch erlaubte und verbotene Zustände von Elektronen im Festkörper. Erlaubte Zustände werden „Band“, verbotene „Bandlücke“ genannt. Ferner bezeichnet man die energetisch am höchsten liegenden von Elektronen besetzten Bänder als „Valenzband“ (valence band; VB), die darüber liegenden, unbesetzten Bänder als „Leitungsband“ (conduction band, CB).^[69]

Aufgrund der Heisenbergschen Unschärferelation, die besagt, dass man nicht gleichzeitig die Energie und Position bzw. den Impuls und die Position eines

Elektrons bestimmen kann, sind Energieberechnungen im direkten Raum sehr komplex und nahezu unmöglich. Jedoch können ohne weiteres die Energie und der Impuls eines Elektrons ermittelt werden. Transformiert man nun die Fragestellung in den reziproken Raum, kann die sogenannte „erste Brillouin Zone“ definiert werden. In dieser betrachtet man den Wellenvektor \vec{k} , der aus den Vektoren \vec{k}_x , \vec{k}_y und \vec{k}_z des Koordinatensystems im reziproken Raum zusammengesetzt wird. Diese Vektoren stehen senkrecht zu den Begrenzungsflächen der Elementarzelle mit den Gitterkonstanten a , b und c des betrachteten Kristalls. \vec{k} wird in der ersten Brillouin-Zone im Bereich von $-\pi/a \leq \vec{k}_x \leq \pi/a$, $-\pi/b \leq \vec{k}_y \leq \pi/b$ bzw. $-\pi/c \leq \vec{k}_z \leq \pi/c$ betrachtet.^[70]

Als einfaches Beispiel dient Abbildung 2.3, welche die erste Brillouin Zone für ein primitives tetragonales Gitter zeigt.^[71] Der Mittelpunkt der Zelle wird mit Γ , eine Ecke mit A , die Flächenmitte mit X bzw. Z und eine Kantenmitte mit M bzw. R bezeichnet (Abbildung 2.3). Bei diesen Punkten mit hoher Symmetrie spricht man auch von „kritischen Punkten“.^[69] Die Bandstruktur kann mit den damit festgelegten Punkten des Wellenvektors \vec{k} berechnet und dargestellt werden.

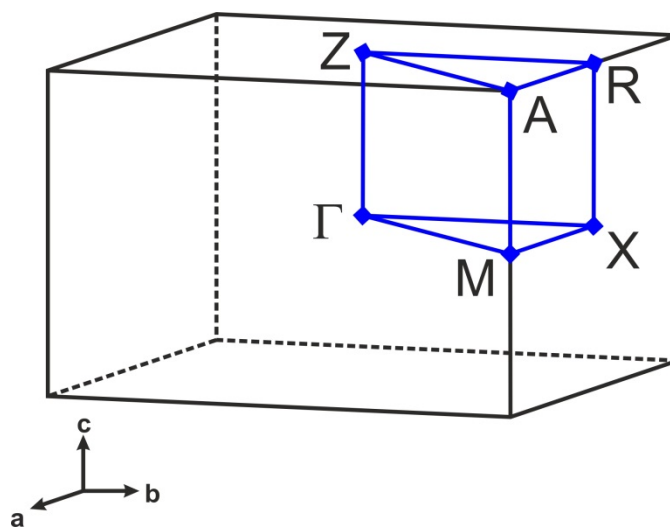


Abbildung 2.3: Erste Brillouin Zone für ein tetragonales primitives Gitter im reziproken Raum.^[71] Die kritischen Punkte der Struktur wurden mit Γ (Zonenmitte), M bzw. R (Kantenmitte), A (Zonenecke) und X bzw. Z (Flächenmitte) bezeichnet.

Mit Hilfe der Bandstruktur kann die Bandlücke der Verbindung berechnet werden. Die Bandlücke stellt dabei die Energie dar, die von einem Elektron mindestens aufgebracht werden muss, um vom VB ins CB angeregt zu werden und wird

üblicherweise in der Einheit [eV] und in [nm] angegeben. Die Angabe der Bandlücke als Wellenlänge deutet darauf hin, dass alle Photonen mit kleinerem λ absorbiert, die mit größerer Wellenlänge reflektiert werden.^[72] Dabei gibt es zwei unterschiedliche Arten von Bandlücken. Direkte Bandlücken zeichnen sich durch einen Übergang ins CB aus, ohne dass der Wellenvektor \vec{k} geändert wird. Somit ändert sich zwar die Energie des Elektrons, der Impuls bleibt jedoch konstant. Dieser Übergang kann beispielsweise an einer scharfen Absorptionskante in der UV/Vis Spektroskopie beobachtet werden (Abbildung 2.4, links).^[73, 74] Ändert sich jedoch zusätzlich zur Energie auch der Impuls des Elektrons, spricht man von einem indirekten Übergang.^[75] Hier wird die elektronische Anregung durch die Wechselwirkung des Elektrons mit einem Photon und einem Phonon generiert. Im Gegensatz zu direkten Bandlücken ist dieser Prozess relativ langsam und unwahrscheinlicher als andere Prozesse im Kristall, was zu einer geringeren Effizienz bei der Lichtabsorption dieser Materialien führt (Abbildung 2.4, rechts).^[74, 76]

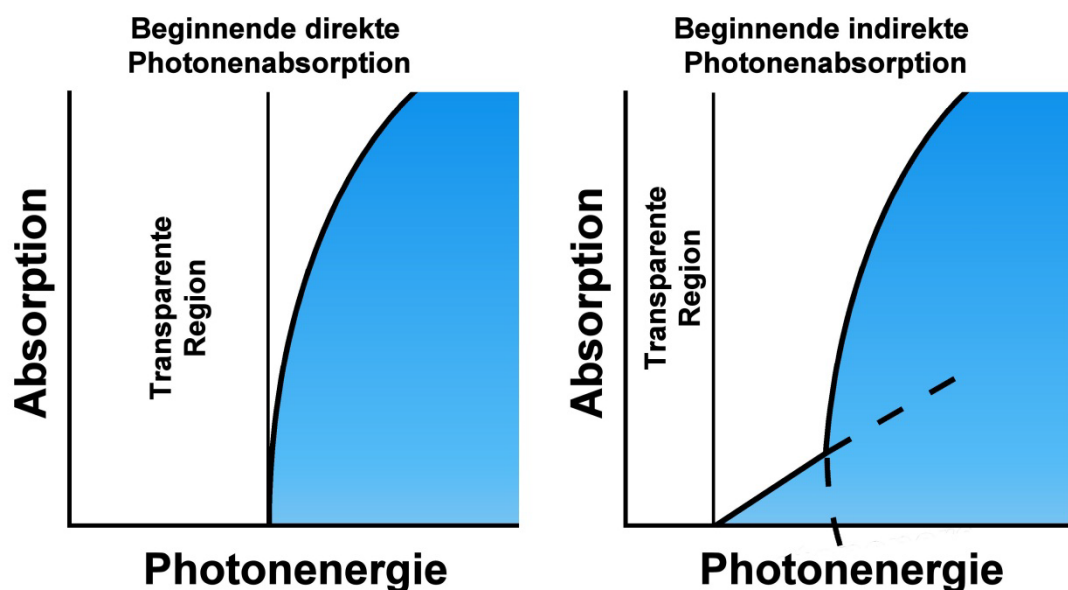


Abbildung 2.4: Absorptionsverhalten einer direkten (links) und indirekten (rechts) Bandlücke. Halbleiter mit direkten Bandlücken weisen eine scharfe Absorptionskante auf, Halbleiter mit indirekten Bandlücken hingegen nicht (nach Ref. [74]).

Ein Beispiel, dass diese Problematik verdeutlicht, ist kristallines Silicium. Dieses für technische Anwendungen äußerst wichtige Material hat eine indirekte Bandlücke bei 1.2 eV ^[77], welche, im Vergleich zur direkten Bandlücke bei rund 3,2 eV (Abbildung 2.5), im Absorptionsspektrum nur sehr schwach detektierbar ist (Abbildung 2.5, vergrößerter Ausschnitt).

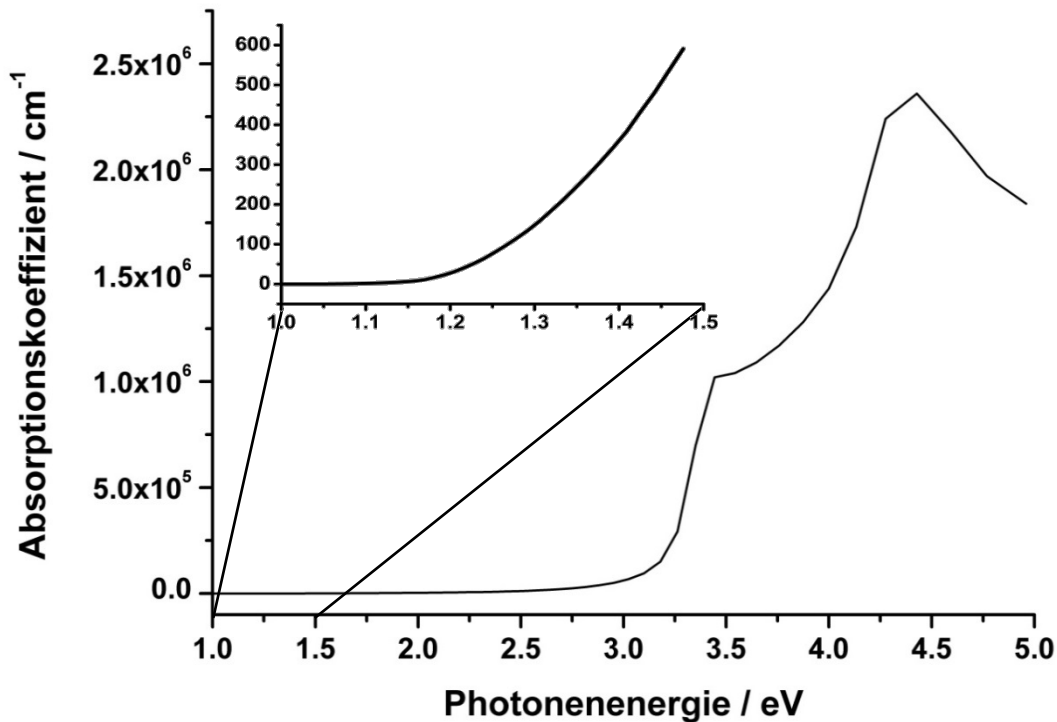


Abbildung 2.5: Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von kristallinem Si von der Photonenenergie. Die indirekte Bandlücke bei 1,2 eV liefert bei der Absorptionsspektroskopie lediglich eine schwache Absorption, wohingegen die direkte Bandlücke bei 3,2 eV einen starken Anstieg der Photonenabsorption zeigt (Daten nach Ref. [78])

Somit wäre reines, kristallines Silicium für den Einsatz in Photovoltaikanlagen ungeeignet, da es hauptsächlich UV-Licht für die Stromerzeugung nutzen würde. Aus diesem Grund wird dotiertes Silicium für die Stromerzeugung mittels Sonnenlicht eingesetzt.

Die Bandstruktur wird dabei von zwei Faktoren bestimmt. Zum einen ist die Art der Atome im Material ausschlaggebend, zum anderen ist die Kristallstruktur ein maßgeblicher Faktor. Um dies zu verdeutlichen, sei hier kurz das beliebte Weißpigment TiO_2 erwähnt. TiO_2 kommt in der Natur in drei verschiedenen Modifikationen vor, welche alle aus $[\text{TiO}_6]$ -Oktaeder aufgebaut sind, die ihrerseits wieder unterschiedliche Verknüpfungen aufweisen. Rutil, welches in der Raumgruppe $P4_2/mnm$ ^[79] kristallisiert, besitzt eine direkte Bandlücke von 3,0 eV und absorbiert Licht der Wellenlänge $\lambda < 410 \text{ nm}$.^[80] Anatas kristallisiert in der Raumgruppe $I4_1/amd$ ^[81] und zeigt eine direkte Bandlücke von 3,2 eV ($\lambda < 385 \text{ nm}$).^[80] Brookit, welcher in der Raumgruppe $Pbca$ kristallisiert, weist eine direkte Bandlücke auf von 3,1 eV ($\lambda < 400 \text{ nm}$).^[80] Dadurch wird eindrucksvoll dargestellt, dass nicht nur die Elemente, sondern auch ihre relative Position zueinander die elektronische

Struktur und damit das Lichtabsorptionsverhalten maßgeblich beeinflussen (Abbildung 2.6).

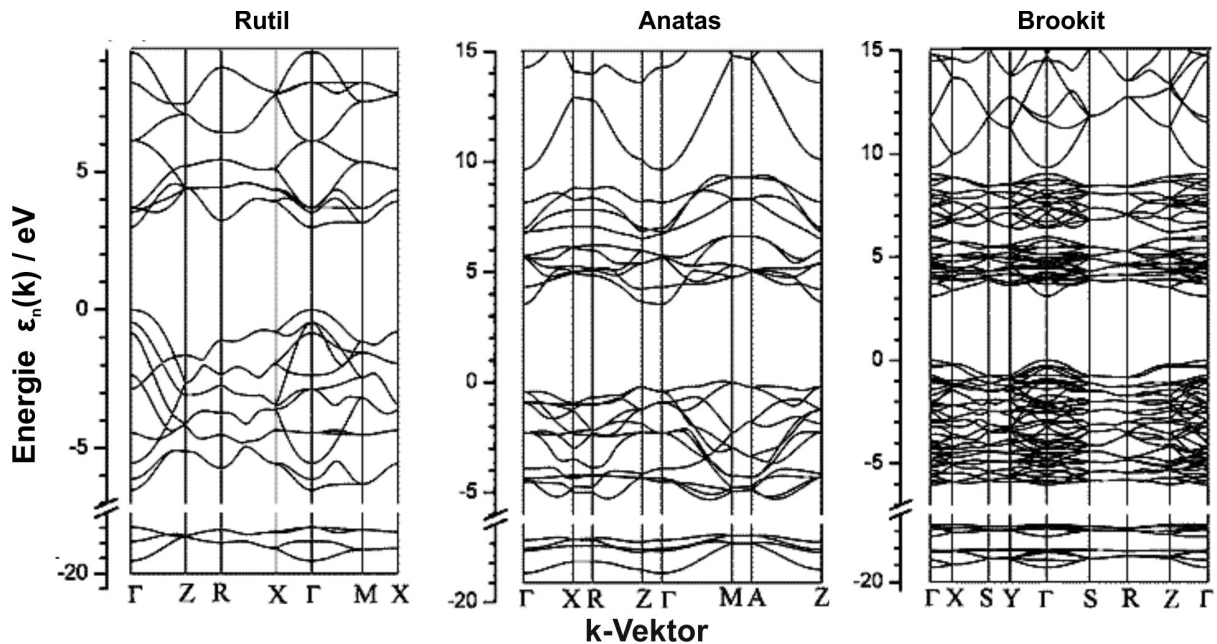


Abbildung 2.6: Berechnete Bandstrukturen für Rutil, Anatas und Brookit. Die drei Modifikationen unterscheiden sich grundsätzlich hinsichtlich ihrer elektronischen Struktur und zeigen somit unterschiedliches Licht-Absorptionsverhalten (nach Ref. [82]).

Der Einfachheit halber werden Bandstrukturen manchmal nicht innerhalb der Brillouin-Zone dargestellt, sondern man beschränkt sich auf die direkte Bandlücke, die dann als eine Art Box-Schema dargestellt wird (Abbildung 2.7).

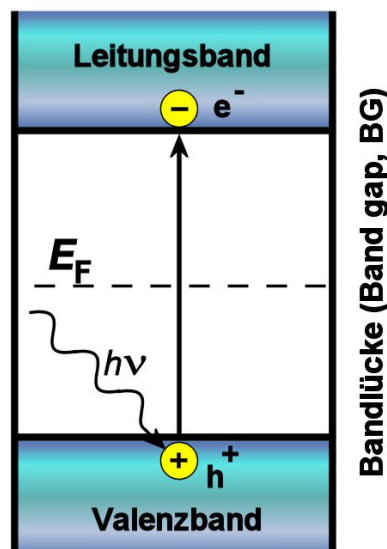


Abbildung 2.7: Kasten-Schema einer Bandlücke. Dargestellt ist die Bildung eines Elektron-Loch-Paares mit Hilfe von Licht. Ein Elektron (e^-) wird energetisch in das Leitungsband angehoben, ein Loch (h^+) bleibt im Valenzband zurück. Die Frequenz des einfallenden Lichtes ν muss dabei größer sein als die Bandlücke (Band gap, BG) (nach Ref. [83]).

Wie in Abbildung 2.7 schematisch dargestellt, kann Licht einer bestimmten Frequenz ν Elektronen vom Valenzband über die Bandlücke in das Leitungsband anregen:

$$h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \geq \Delta E_{BG} \quad (2.1)$$

Gleichung (2.1) stellt den Zusammenhang zwischen der Frequenz ν , der Wellenlänge λ und der Bandlückenenergie ΔE_{BG} mit Hilfe des Planck'schen Wirkungsquantums h und der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum c her. Somit kann leicht zwischen verschiedenen Angaben für den Wert der Bandlücke umgerechnet werden.

2.3 Das Fermi-Niveau

Wie bereits oben erwähnt, ist die Bandlücke nur ein Faktor, der einen Halbleiter charakterisiert. Für die Photokatalyse ist ferner die energetische Position des Leitungs- bzw. Valenzbandes relativ zu einem Substrat von Bedeutung. Diese bestimmt, ob eine Reaktion mit Hilfe des ausgewählten Photokatalysators vonstattengeht. Für die photokatalytische Spaltung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff benötigt man Photokatalysatoren, deren Leitungsband negativer als das Potential der Halbzelle $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$ und deren Valenzband positiver als das Potential der Halbzelle $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ liegt (Abbildung 2.8).

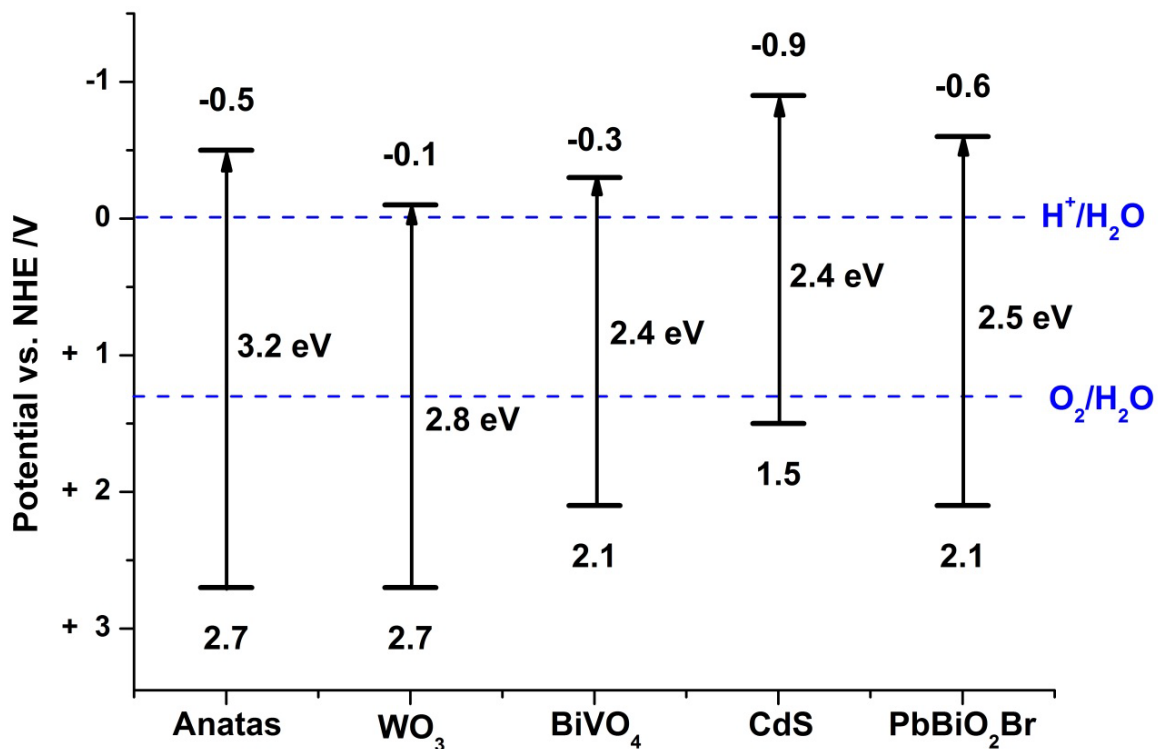


Abbildung 2.8: Bandlücken und Positionen von VB und CB der anorganischen Photokatalysatoren Anatas,^[84] WO₃,^[85] BiVO₄,^[86] CdS^[87] und PbBiO₂Br in wässrigen Elektrolytösungen relativ zur Normal-Wasserstoffelektrode (NHE). Zur Orientierung wurde das Redoxpotential der Wasserspaltung angegeben.

Methodisch bedingt, können Bandstrukturberechnungen nicht für die Bestimmung der energetischen Bandposition herangezogen werden. Per Konvention wird das energetische Maximum im VB gleich 0 eV gesetzt, da absolute Energiewerte nur schwer berechenbar sind. Weiterhin werden die Berechnungen für eine Temperatur von $T = 0 \text{ K}$ durchgeführt, um Gitterschwingungen und weitere Effekte, die die Elektronenhüllen der Atome verzerren, auszuschalten. Das bedeutet, dass unterhalb der Maximalenergie des VB, auch Fermi-Energie E_F genannt, alle Zustände besetzt,

darüber alle Zustände unbesetzt sind.^[69] Bei endlichen Temperaturen können jedoch einige Elektronen thermisch in das CB angeregt werden. Die Wahrscheinlichkeit dieses Vorgangs wird mit Hilfe der Fermi-Dirac-Statistik berechnet, welche eine virtuelle Zwischenstufe, die mit 50%iger Wahrscheinlichkeit von einem Elektron besetzt wird, einführt. Dies führt dazu, dass E_F bei Halbleitern in die Mitte der Bandlücke gesetzt wird (Abbildung 2.7).^[88]

2.4 Bestimmung der Fermienergie

Da die Berechnung der absoluten Bandpositionen sehr aufwändig scheint,^[89] wurden unterschiedliche Techniken zur experimentellen Bestimmung entwickelt. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass bei vielen experimentellen Bestimmungsmethoden der zu untersuchende Halbleiter in Kontakt mit einer Leitersalzlösung steht. Wird nun elektrischer Strom an der Probe angelegt bzw. aufgrund von Licht Elektronen-Loch-Paare generiert, werden an der Kontaktfläche Halbleiter/Lösung Elektronen an die Lösung abgegeben. Allerdings wird dieser Transfer auf Dauer durch die negative Ladung der Lösung gestört. Das sich nun einstellende elektrische Gleichgewicht bewirkt, dass keine Nettoladung mehr fließt. Daraus folgt, dass die elektrischen Bänder nach oben „gebogen“ werden, d.h. Für die Übertragung weiterer Elektronen an die Lösung mehr Energie aufgewendet werden muss. Dies wird umgangen, indem man das Flachbandpotential eines Halbleiters bestimmt, also das Potential, das anliegt, wenn nahezu keine Elektronen vom Halbleiter auf die mit ihm im Kontakt stehende Lösung übertragen werden. Dadurch wird das Biegen der Bänder aufgrund elektrochemischer Prozesse an der Grenzschicht zur Halbleiteroberfläche vermieden. Somit kann das Potential, das von den Elektronen bzw. Löcher aufgebaut wird, ermittelt werden. Allerdings bleibt zu bedenken, dass die energetische Position des Flachbandpotentials, wie alle elektrochemischen Prozesse in Lösung auch, stark vom verwendeten Lösungsmittel abhängig ist.^[90]

Experimentell kann das Flachbandpotential beispielsweise mittels Impedanzmessungen mit Hilfe von Mott-Schottky Plots relativ einfach ermittelt werden.^[90-92]

Eine weitere Möglichkeit bietet die Bestimmung des Flachbandpotentials mit der Dispersionsmethode nach Roy.^[93] Dabei wird die pH-Abhängigkeit des Flachbandpotentials E_{fb} ($E_{fb} \approx CB$) des Halbleiters ausgenutzt.

$$E_{fb}(pH) = E_{fb}(pH = 0) - K \cdot pH \quad (2.2)$$

K ist in obiger Gleichung ein konstanter Faktor. Damit wird deutlich, dass Elektronen nur ab einem gewissen pH-Wert auf ein Akzeptormolekül übertragen werden können. Als Elektronenakzeptor dient Methylviologen, welches ein pH-unabhängiges Potential von $-0,455\text{ V}$ (vs. Normal-Wasserstoffelektrode, NHE) aufweist. Wird nun eine wässrige Dispersion niedrigen pH-Wertes aus Halbleiter, Methylviologen und KNO_3 als Leitsalz mit Licht bestrahlt, stellt sich ein Grundpotential ein. Erhöht man anschließend den pH-Wert der Dispersion, erhöht sich das Potential bis zu einem gewissen Schwellen-pH-Wert nur gering. Wird dieser pH-Wert erreicht, ist ein Potentialsprung messbar. Trägt man nun das Potential gegen den pH-Wert der Lösung auf, kann das Flachbandpotential bei $\text{pH} = 7$ mit Hilfe von Gleichung (2.3) bestimmt werden:

$$E_{fb}(\text{pH} = 7) = E_{Mv} + 0,059\text{V} \cdot (\text{pH}_s - 7) \quad (2.3)$$

Hierbei ist E_{Mv} das Potential von Methylviologen ($E_{Mv} = -0,445\text{ V}$) und pH_s der pH-Wert der Dispersion am Potentialsprung.^[93] Auf diese Weise können E_{fb} und damit auch CB relativ einfach bestimmt werden.

Die Ermittlung des VB erfolgt dann, bei bekannter Bandlückenenergie E_{BG} , mit Hilfe von Gleichung (2.4):

$$E_{CB}[V] = E_{VB}[V] + \frac{E_{BG}[eV]}{e^0[e]} \quad (2.4)$$

Da pro Photon ein Elektron angeregt wird, wird e^0 , welche die Anzahl der angeregten Elektronen darstellt, gleich 1.

Somit kann im Idealfall zu einem bestimmten Substrat gezielt der passende Photokatalysator ausgewählt werden.

2.5 Ladungstrennung

Wie bereits oben erwähnt, erzeugt Licht, wenn es auf einen Halbleiter trifft, Elektronen-Loch-Paare. Es können nun zwei grundsätzlich verschiedene Prozesse auftreten. Zum einen können Elektronen und Löcher rekombinieren.^[94] Dieser Vorgang, der zu einem Verlust der generierten Ladungen führt, wird vor allem an Korngrenzen des Kristalls, an Kristalldefekten und an Verunreinigungen beobachtet.^[50, 95] Wird diese Rekombination beispielsweise bei Leuchtdioden durch Doping gezielt hervorgerufen, um Licht zu erzeugen, bedeutet sie für einen Photokatalysator einen nicht zu vernachlässigenden Performance-Verlust.^[86, 96]

Ein zweiter, möglicher Prozess ist die Ladungstrennung und die damit verbundene Leitung der Ladungen. Die durch Licht erzeugten Elektronen und Löcher werden von ihrem Entstehungsort im Photokatalysator zur Oberfläche geleitet. Hier können die bei der Photokatalyse gewünschten Prozesse, Reduktion bzw. Oxidation der Substrate, stattfinden. Für photokatalytische Prozesse ist es somit äußerst wichtig, dass das Exciton eine gewisse Lebensdauer aufweist.

Dabei ist die Rekombinationszeit, und damit auch die Lebensdauer des Excitons, stark von der Art des Materials abhängig. Beispielsweise wurde für TiO_2 eine Rekombinationszeit unter $50 \text{ ps}^{[97]}$ ermittelt, der gut untersuchte Halbleiter CdS weist sogar eine Rekombinationszeit der meisten Excitonen unter $10 \text{ ps}^{[98]}$ auf. Wird die Lebensdauer nun verlängert, steigt die photokatalytische Aktivität eines Halbleiters rapide an.^[50]

Wie bereits zuvor erwähnt, erweisen sich Kristalldefekte und Verunreinigungen als Orte hoher Rekombinationswahrscheinlichkeit. Dies bedeutet, dass Photokatalysatoren mit geringer Kristallinität oder hohem Anteil an Fremdatomen in der Struktur eher die Rekombination der Excitonen als die Ladungstrennung bevorzugen. Es ist daher nur von Vorteil, wenn Katalysatoren mit hoher Kristallinität, im Idealfall perfekte Einkristalle mit nur einer kristallinen Domäne und einer unendlich periodischen Struktur, synthetisiert werden. Synthetisch ist solch ein System in der Realität jedoch nicht zu erhalten.^[99] Ferner beobachtet man bei realen Kristallen häufig kristalline Domänen, die, für sich betrachtet, einen nahezu perfekten Einkristall darstellen. Im realen Kristall befinden sich somit Kristalldefekte, die als „innere Grenzflächen“ bezeichnet werden.^[83] Je größer ein Kristall ist, desto mehr innere Grenzflächen zeigt er. Umgekehrt besteht ein kleiner Kristall aus einer geringeren Anzahl kristalliner Domänen. Damit reduziert sich die Anzahl innerer Grenzflächen, jedoch wird die spezifische Oberfläche erhöht, welche ebenfalls eine Grenzfläche darstellt. Verringert man die Kristallgröße weiter, erhält man Nanokristalle. Diese bestehen, wenn sie klein genug sind, aus nur einem Kristall ohne Defekte (Abbildung 2.9).^[50] Die Reaktion der Excitonen an der Partikeloberfläche mit einem Substrat wird somit wahrscheinlicher als Rekombination an inneren Grenzflächen.

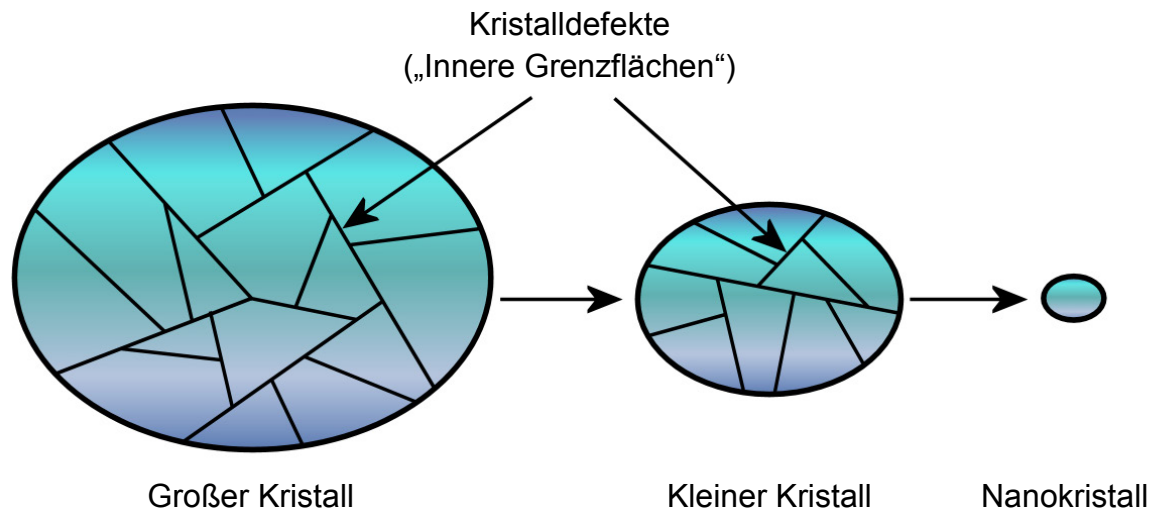


Abbildung 2.9: In realen Kristallen ist die Anzahl der Kristalldefekte proportional zur Kristallgröße. Große Kristalle bestehen somit aus idealen Kristallen endlicher Dimension. Zwischen den kristallinen Domänen treten „innere Grenzflächen“ auf. Aufgrund der geringeren Größe zeigen kleinere Kristalle weniger innere Grenzflächen. Nanokristalle bestehen, wenn sie klein genug sind, aus einem idealen Kristall endlicher Ausdehnung (nach Ref. [83]).

Eine weitere Methode, die generierten Ladungen effektiv zu trennen, liefert der strukturelle Aufbau des Photokatalysators. Hierbei erkannte man, dass Verbindungen mit Schichtstrukturen Elektronen-Loch-Paare gut voneinander trennen können und diese hervorragend leiten. Diese Materialien zeigen eine nicht zu verachtende photokatalytische Aktivität, wenn sie mit sichtbarem Licht bestrahlt werden. ^[49, 66, 100-102] Man vermutet, dass das CB bzw. VB energetisch jeweils von einer Schicht dominiert wird. Damit werden die entstehenden Ladungen innerhalb des Kristalls gut voneinander isoliert. Daraus resultieren eine weitaus geringere Rekombinationsrate und erhöhte photokatalytische Leistung.

2.6 Der Quantum-size Effekt

Wie bereits oben erwähnt, zeigen photokatalytisch aktive Nanopartikel gegenüber dem Bulkmaterial erhöhte Aktivität. Des Weiteren zeigen Nanopartikel den sogenannten Quantum-size Effekt, welcher zu einer Blauverschiebung der Absorption hin zu kürzeren Wellenlängen führt. ^[103] Beispielsweise kann dieser Effekt bei PbS-Kristallen mit einer Größe < 18 nm beobachtet werden. Bulk-PbS zeigt eine optische Bandlücke von 0,42 eV. Wird die Größe der Partikel verringert, vergrößert sich die Bandlücke. Bei Clustern von ca. 8 nm Größe beträgt diese bereits 0,71 eV, bei Partikeln mit 4 nm wurde ein Wert von 1,28 eV ermittelt. ^[104] PbS-Nanopartikel von lediglich 2,5 nm ergaben sogar eine Bandlücke von ca. 2 eV. ^[103] Dieses

Verhalten, welches auf eine massive Beeinflussung der elektronischen Struktur hinweist, kann wie folgt erklärt werden. Aufgrund des hohen Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses bei Nanopartikeln befinden sich im Vergleich zu Bulkpartikeln wesentlich mehr Atome an der Oberfläche als im Material. Diese stehen dann in direktem Kontakt zum umgebenden Medium, wodurch die Oberflächen-Exzess-Energie in höherem Maße auftritt als dies für große Partikel der Fall ist.^[2, 105] Die Oberfläche ihrerseits fungiert aber auch als Elektron- bzw. Loch-Falle, wenn Licht auf die Partikel fällt. Die dadurch eingefangenen Elektronen und Löcher wiederum verändern in hohem Maße die optischen Eigenschaften des Clusters.^[103, 106, 107]

Die Vergrößerung der Bandlücke kann aber auch mit Hilfe der LCAO-MO-Theorie (linear combination of atomic orbitals – molecular orbitals) erklärt werden.^[108] Als Beispiel dient eine unendlich ausgedehnte Polyethen-Kette. Alle Zustände sind zunächst entartet. Durch die Berücksichtigung der Wechselwirkungen untereinander werden bindende und nicht-bindende Zustände eingeführt. Die Linearkombination aller bindenden Zustände stellt das Molekülorbital mit der niedrigsten Energie dar, die Linearkombination, bei der alle Atome mit ihren Nachbarn antibindende Zustände eingehen, das Orbital mit der höchsten Energie (Abbildung 2.10).^[103]

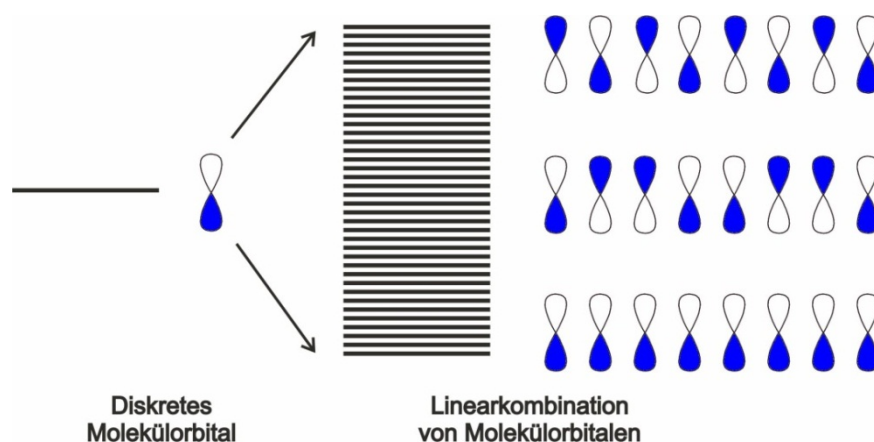


Abbildung 2.10: Schematische Linearkombination der π -Orbitale einer Polyethen-Kette, ausgehend von einzelnen Molekülorbitalen (nach Ref. [103]).

Der oben beschriebene Fall spiegelt die Situation in einfachen organischen Polymeren gut wider, eine entsprechende Kettenlänge vorausgesetzt.

Durch Einführung der Peierls-Verzerrung in die Atomkette wird das zunächst vorliegende Quasikontinuum in erlaubte und verbotene Zustände aufgespalten. Verdeutlicht wird die Auswirkung der Verzerrung auf die elektronische Struktur, wenn man den k -Vektor betrachtet. Bei äquidistanten Atomen können zunächst alle Zustände innerhalb der Grenzen des energetischen Minimums und Maximums

besetzt werden. Wird die Äquidistanz aufgehoben, entsteht ein Energiebereich, der von Elektronen nicht besetzt werden kann und damit verboten ist (Abbildung 2.11).^[103, 108] Die dadurch entstandene Bandlücke wurde bereits in Kapitel 2.2 besprochen.

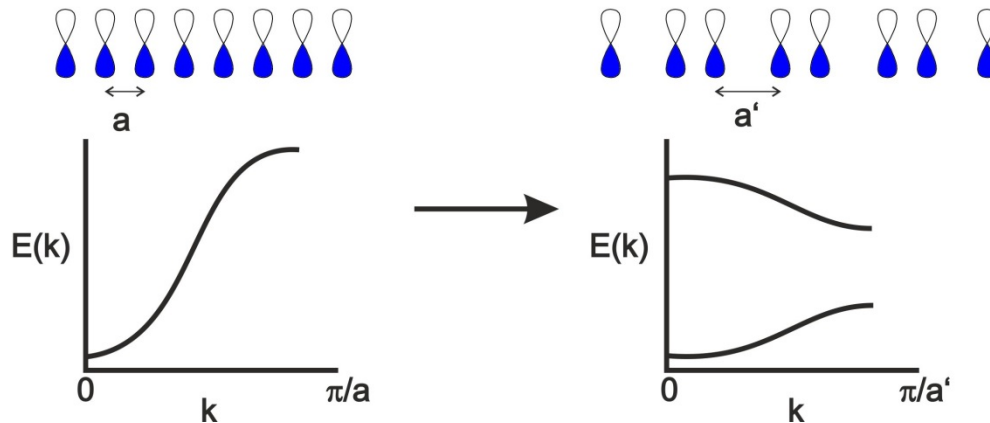


Abbildung 2.11: Auswirkung der Peierls-Verzerrung auf die elektronische Struktur. Durch Aufhebung der äquidistanten Abstände zwischen den Atomen entsteht ein Energiebereich, der von keinem Elektron eingenommen werden kann (nach Ref. [103]).

Anorganische Halbleiter erfüllen in der Regel die obige Annahme eines unendlich ausgedehnten, zusammenhängenden Atomverbands, sodass die Entstehung von Bandlücken mit Hilfe der LCAO-MO-Theorie anschaulich begründet werden kann. Verkleinert man nun den unendlich ausgedehnten Festkörper in die Größenordnung von 10 nm, trägt nur eine weitaus geringere Anzahl von Atomen (ca. 10^5 Atome) zur Struktur des Nanopartikels bei.^[103, 108] Dies hat zur Folge, dass das zuvor eingeführte Quasikontinuum der Energiezustände teilweise aufgehoben wird. Diskrete Energiezustände, wie sie bei großen Molekülen auftreten, werden jedoch nicht erreicht (Abbildung 2.12). Die Bandstruktur eines Nanopartikels steht somit zwischen derjenigen eines unendlich ausgedehnten Festkörpers und den diskreten Energiezuständen eines Moleküls.^[109]

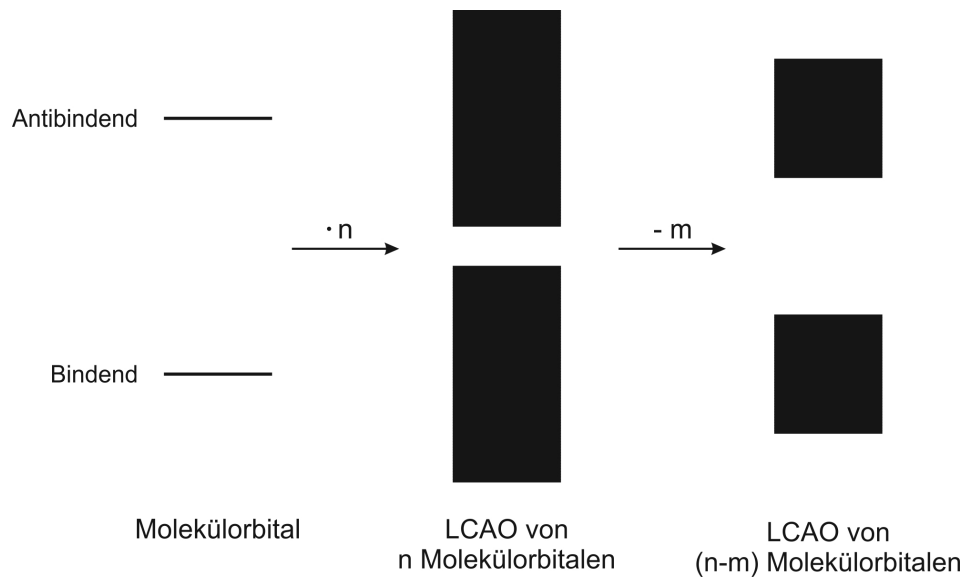


Abbildung 2.12: Die Linearkombination aus n bindenden und n antibindenden Molekülorbitalen ($n \rightarrow \infty$) liefert die elektronische Bandstruktur eines Festkörpers (hier im Speziellen eines Halbleiters). Wird die Anzahl der Moleküle derart reduziert, dass nur ca. 10^5 Atome im Verband bleiben, kann eine Vergrößerung der Bandlücke beobachtet werden.^[109] (Eventuell besetzte und unbesetzte Zustände wurden hier nicht berücksichtigt.)

Für Photokatalysatoren scheint diese Bandlückenaufweitung auf den ersten Blick von Vorteil zu sein. Beispielsweise zeigt Nano-Anatas eine Blauverschiebung von 0,15 eV im Vergleich zu Bulk-Anatas.^[110] Eine größere Bandlücke bedeutet dabei, wie bereits erwähnt, ein energetisch höher gelegenes VB bzw. tiefer gelegenes CB, wodurch chemische Reaktionen katalysiert werden können, für die sich der Bulk-katalysator nicht eignet. Jedoch darf man nicht außer Acht lassen, dass eine zu starke Blauverschiebung die Absorption in den UV-Bereich bringen kann.^[109] Dies kann zu Problemen in der Anwendung und sogar zu einem Performance-Verlust des Photokatalysators führen, wenn die Lichtquelle nicht auf die geänderten Bedingungen eingestellt wurde.

2.7 Photokatalytisch aktive Nanopartikel

Große Fortschritte bei der Entwicklung von photokatalytisch aktiven Nanopartikeln wurden zweifelsohne bei Metalloxid-Nanopartikeln erzielt. Besonders TiO_2 gerät immer wieder in den Fokus, was zum einen an seiner exzellenten Photostabilität, zum anderen aber sicher an der heute gut beherrschbaren Synthese und den vielfältigen Manipulationsmöglichkeiten der optischen Eigenschaften dieses Halbleiters liegt.^[111] Ein Beispiel ist die Dotierung von TiO_2 (P25) mit Übergangsmetall-Ionen, wie Co^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} und Ni^{2+} , um nur einige Beispiele zu

nennen. Mit Hilfe von nur 0,3 Atom-% dieser Ionen kann die Lichtabsorption von ca. 390 nm bis teils weit in den sichtbaren Bereich des Lichts verschoben werden. Allerdings zeigen diese Materialien relativ geringe photokatalytische Aktivität, was einen möglichen Einsatz limitiert.^[112]

Defekt-Spinelle, wie z.B. FeNbO_4 , bauen bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht Farbstoffe, wie Rhodamin B, ab. Nanopartikel dieser anorganischen Verbindung, die eine Größe von 10 - 20 nm zeigen, weisen bei der gewählten photokatalytischen Testreaktion eine noch größere Aktivität als das Bulkmaterial auf. Allerdings konnte der Spinell nur unzureichend auf andere Systeme, wie die photokatalytische Zersetzung von Phenol, angewandt werden.^[25] Somit ist die ständige Suche nach neuen photoaktiven Materialien, besonders, um sie in organischen Synthesen zu verwenden, unumgänglich. Vor allem Verbindungen auf Bi^{3+} -Basis scheinen gut für photokatalytische Zwecke geeignet. Dabei beschäftigt sich ein Großteil gegenwärtiger Arbeiten lediglich mit der Möglichkeit, Wasser zu spalten^[50] oder Farbstoffe zu zerstören.^[37, 39, 40, 42]

Ein Material, das durchaus Potential für organische Synthesen zu haben scheint, sind Bi_2S_3 -Nanopartikel. Nano-Stäbchen dieser Verbindung können mit Hilfe der Hot-Injection-Methode unter Sauerstoffabschluss bei erhöhten Temperaturen hergestellt werden. Diese Stäbchen zeigen eine beginnende Absorption bei ca. 400 nm, wodurch im Vergleich zu Bulkpartikeln (830 nm^[113]) eine weitaus größere Bandlücke beobachtet wird.^[30] Dies bedeutet zwar, dass sich der Anteil des Lichts, welches für die Photokatalyse genutzt werden kann, auf die blaue Region des sichtbaren Lichts beschränkt, jedoch wird dadurch auch das CB und das VB energetisch abgesenkt bzw. angehoben. Somit könnten andere, anspruchsvollere Reaktionen mit diesem Photokatalysator durchgeführt werden.

In der Vergangenheit zeigte sich immer wieder, dass BiOBr großes Potential als Photokatalysator hat. Dieser Halbleiter absorbiert Licht der Wellenlänge $\lambda < 425$ nm und ist fahlgelb.^[40] Auch hier wurde bisher lediglich der Abbau von organischen Farbstoffen untersucht.^[37-40, 42] Allerdings zeigt diese Verbindung interessante Aspekte bei der Partikelsynthese. Bulkmaterial kann durch Reaktion von BiBr_3 mit H_2O leicht hergestellt werden.^[114] Darüber hinaus können plättchenartige Partikel dieser Verbindung durch Präzipitation in wässrigen Lösungen und anschließender Hydrothermalsynthese hergestellt werden. Dazu wird $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ mit Essigsäure in H_2O gelöst. Zu dieser Lösung wird NaBr gegeben und das ausfallende Präzipitat im

Autoklaven bei Temperaturen $> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Dabei zeigt sich, dass eine höhere Autoklaventemperatur die photokatalytische Aktivität der Partikel herabsetzt.^[37] Diese Syntheseroute kann durch die Zugabe des kationischen Tensids Cetyltrimethylammoniumbromid (C-TAB) zur $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung weiter optimiert werden. Auch hier entstehen plättchenartige BiOBr Partikel, wobei die Wachstumsrichtung aufgrund der C-TAB Zugabe deutlich entlang der c-Achse ausgeprägt ist. Die dadurch erhaltenen Partikel zeichnen sich durch gute photokatalytische Eigenschaften bei der Zerstörung von Methylorange und eine hohe Wiederverwertbarkeit (mindestens fünf katalytische Zyklen) aus, was auf eine geringe Selbstkorrosion hinweist.^[39] Mit diesen Synthesemethoden erhält man BiOBr Partikel, die im Allgemeinen eine Größe von $500 - 800\text{ nm}$ aufweisen. Nanopartikel jedoch erzielt man mit einer sogenannten „One-pot“ Diol Synthese. Anstelle von H_2O verwendet man dabei Ethylenglycol (EG) als Lösungsmittel. Portionsweise wird $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ in eine Lösung von KBr in EG gegeben und anschließend auf $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Autoklaven erhitzt. Die daraus gewonnenen Partikel haben kugelförmige Gestalt und eine Größe von ca. $2\text{--}5\text{ }\mu\text{m}$. Die Sphären ihrerseits bestehen aus BiOBr Nanoplättchen, die etwa 10 nm dick und rund 100 nm lang sind. Wird anstelle von EG H_2O als Solvens benutzt, erhält man, wie oben bereits erwähnt, wieder BiOBr-Plättchen mit einigen hundert Nanometern Größe.^[36]

Ein weiterer, mit BiOBr verwandter Photokatalysator ist PbBiO_2Br . Dieser anorganische Halbleiter kristallisiert in der anti- ThCr_2Si_2 Struktur (Raumgruppe $I4/mmm$)^[41] und wurde erstmals von Ketterer und Krämer 1985 beschrieben.^[115] Die tetragonalen Kristalle wiesen eine Elementarzelle mit den Gitterkonstanten $a = 3,9887\text{ }\text{\AA}$ und $b = 12,802\text{ }\text{\AA}$ auf (Abbildung 2.13).^[115]

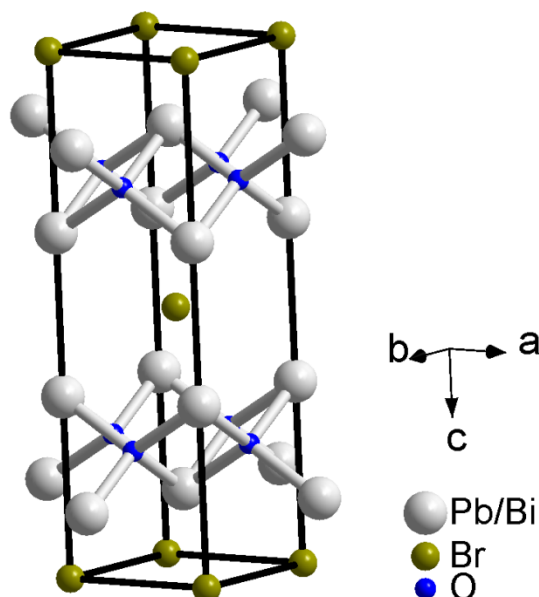


Abbildung 2.13: Kristallstruktur von PbBiO_2Br . Die Verbindung besteht aus $[\text{M}_2\text{O}_2]^+$ Schichten ($M = \text{Pb/Bi}$), die senkrecht zu (001) verlaufen. Diese werden durch Schichten aus Bromid-Ionen separiert.

Dieses Material, das seine katalytische Aktivität ursprünglich zum Abbau von Methylorange und Methylenblau unter Beweis stellte,^[42] konnte erfolgreich dieses Stadium eines lediglich Farbstoff zerstörenden Photokatalysators verlassen. So zeigte sich, dass PbBiO_2Br effektiv Nitrobenzol zu Anilin reduzieren kann. Diese Reaktion ist ferner bei einer Vielzahl von Nitrobenzol-Derivaten möglich, wodurch sich ein ganzes Feld präparativer Möglichkeiten eröffnet. Auch kann der verwendete Katalysator nach Behandlung mit Ultraschall bis zu sechs Mal wiederverwendet werden, ohne dass nennenswerte Performance-Einbußen beobachtet werden.^[43] Des Weiteren kann dieser Photokatalysator für enantioselektive Alkylierungsreaktionen eingesetzt werden. Unter Zuhilfenahme eines chiralen Organokatalysators (chirales sekundäres MacMillan Amin) kann eine C-C-Bindungsknüpfung zwischen einem Aldehyd und einem Bromalkyl stereoselektiv stattfinden (Abbildung 2.14).^[100]

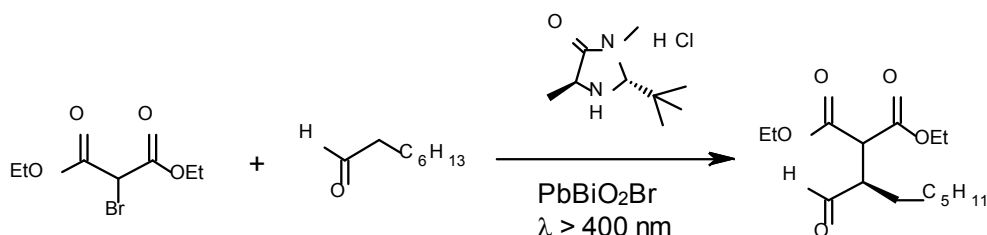


Abbildung 2.14: Enantioselektive α -Alkylierung von Octanal. Die Reaktion erfolgt unter Photokatalyse von PbBiO_2Br und unter Stereokontrolle eines chiralen sekundären Amins (nach Ref. [100]).

Diese Reaktion zeigt ein mögliches Zusammenspiel zwischen einem anorganischen heterogenen Photokatalysator und einem organischen stereoselektiven Katalysator. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass mit PbBiO_2Br die Reaktion schneller durchgeführt werden konnte als mit den „klassischen“ anorganischen Photokatalysatoren Rutil und CdS. Dabei wiesen die Bulkpartikel des Photokatalysators nach 20 h Reaktionszeit eine Produktausbeute von 69% auf. Nanopartikel dieses Materials hingegen konnten bei identischen Bedingungen eine Ausbeute von 84% erreichen. Weiterhin konnten PbBiO_2Br -Nanopartikel in Durchflussmikroreaktoren eingesetzt werden, was die Effektivität der gesamten photokatalytischen Reaktion um einiges erhöhte.^[100] Dies zeigt den großen Vorteil von Nanopartikeln gegenüber Bulkpartikeln. Zum einen werden die Produkte schneller und in größerer Ausbeute erhalten, zum anderen eröffnen Nanopartikel aufgrund ihrer geringeren Sedimentationsgeschwindigkeit neue apparative Möglichkeiten.

3 Charakterisierungsmethoden

Für die Charakterisierung der synthetisierten Partikel konnte auf eine Vielzahl von Methoden zugegriffen werden. Von zentraler Bedeutung waren für diese Arbeit die Röntgenpulverdiffraktometrie und die diffuse Reflexionsspektroskopie. Des Weiteren wurden vereinzelt TEM-Aufnahmen verwendet und BET-Oberflächenbestimmungen durchgeführt. Die diesen Messmethoden zugrundeliegenden Prinzipien sollen in diesem Kapitel kurz dargestellt werden.

3.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

3.1.1 Erzeugung monochromatischer Röntgenstrahlen

Die Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) ist eine vielseitig anwendbare Charakterisierungsmethode, die sich am besten zur Untersuchung kristalliner Materialien eignet. Prinzipiell wird bei dieser Methode die Beugung von Röntgenstrahlen an der zu untersuchenden Probe detektiert.

Als Röntgenstrahlung wird elektromagnetische Strahlung mit einer Wellenlänge in der Größenordnung von $0,1 \text{ \AA} < \lambda < 100 \text{ \AA}$ bezeichnet.^[116] In kommerziell erhältlichen Laborgeräten werden hauptsächlich Röntgenstrahlen der Wellenlänge $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ($\text{Cu } K\alpha_1$)^[117] sowie $\lambda = 0,70930 \text{ \AA}$ ($\text{Mo } K\alpha_1$)^[117] verwendet. Die Erzeugung dieser Strahlung ist relativ einfach zu bewerkstelligen. Elektronen treten aus einer Glühkatode aus und werden an einem hochenergetischen Feld im Vakuum stark beschleunigt. Die beschleunigten Elektronen treffen auf ein Metall-Filament aus Cu bzw. Mo auf. Ein Teil der Elektronen wird durch die Atomkerne an der Anode abgebremst, wodurch ein kontinuierliches Bremsstrahlenspektrum emittiert wird, andere wiederum treffen auf kernnahe Elektronen. Aufgrund der hohen Energie dieser einfallenden Elektronen wird ein Elektron aus den Schalen eines Metallatoms der Anode geschossen. Dieses „Loch“ wird dann mit einem Elektron der äußeren Schalen geschlossen, wobei aufgrund des definierten Energieunterschieds elektromagnetische Strahlung bestimmter Wellenlänge frei wird (Abbildung 3.1).^[118]

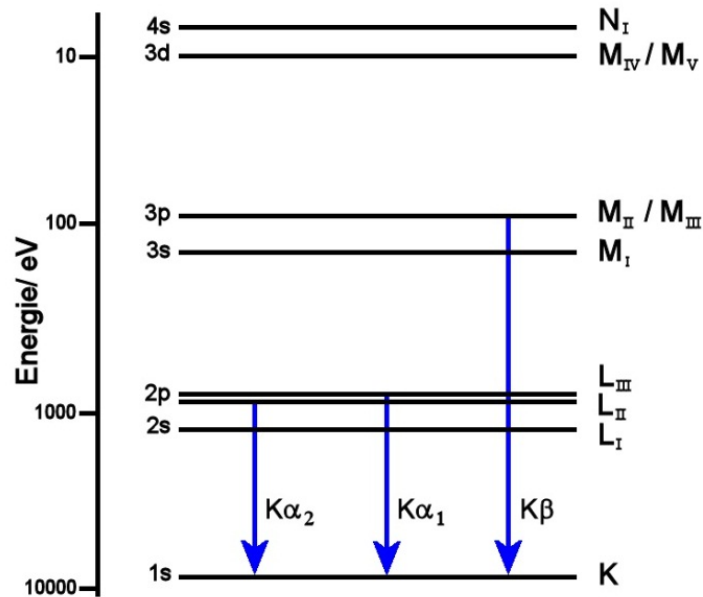


Abbildung 3.1: Energiediagramm eines Cu^0 Atoms. Die charakteristischen Elektronenübergänge wurden schematisch hervorgehoben (nach Ref. [118]).

Röntgenstrahlung, die so erzeugt wird, setzt sich daher nicht aus Strahlung einer Wellenlänge zusammen. Zum einen wird die Bremsstrahlung emittiert, zum anderen rekombinieren nicht nur Elektronen aus den nächsten Schalen, sondern es können Elektronen aus allen darüber liegenden Schalen potentiell den Platz des herausgeschossenen Elektrons einnehmen. Somit muss die zunächst weiße Röntgenstrahlung mit Hilfe von Monochromatoren monochromatisiert werden.

Monochromatoren für Röntgenstrahlen bestehen aus großen Einkristallen, welche mechanisch stabil, einfach und in großem Maße herzustellen sind, im Idealfall aus nur einem Kristall hoher Güte bestehen und dabei Röntgenstrahlen nur gering absorbieren. Als gute Monochromatoren haben sich Kristalle aus Ge, Si oder C (Diamant oder Graphit) erwiesen. Um Röntgenstrahlung einer bestimmten Wellenlänge zu erhalten, wird der Einkristall in einem Winkel θ_M relativ zum einfallenden weißen Röntgenstrahl positioniert. Bei bekanntem Netzebenenabstand d kann mittels der Bragg-Beziehung (Gleichung (3.1)) die gewünschte Wellenlänge λ aus dem Emissionsspektrum erhalten werden.^[118]

$$\lambda = 2d \sin \theta_M \quad (3.1)$$

Auf diese Weise erhaltene monochromatische Röntgenstrahlung ist für den Einsatz in der Röntgenstrukturanalyse geeignet.

3.1.2 Röntgenbeugung

Das Prinzip der Röntgenpulverdiffraktometrie beruht, wie bereits oben erwähnt, auf der Messung der Intensität gebeugter Röntgenstrahlen. Dabei ist die Wechselwirkung der Photonen mit den Elektronen der Probe von Bedeutung. Trifft Röntgenstrahlung auf eine Probe, können drei verschiedene Prozesse beobachtet werden.

Zunächst kann Röntgenstrahlung absorbiert werden. Die Probe zeigt daraufhin, analog wie bei der Absorption von sichtbarem Licht, photoelektrische Effekte (z.B. Fluoreszenz) oder wird aufgrund von Photon-Elektron-Stoßprozessen ionisiert. Dieser Effekt kann vermehrt bei schweren Elementen auftreten. Beispielsweise zeigt Co eine starke Röntgenfluoreszenz, wenn es Cu-Strahlung ausgesetzt wird. Dieses Phänomen wird bei der XRF (X-ray fluorescence) -Spurenanalyse angewandt, um kleinste Mengen bestimmter Elemente in einer Matrix detektieren zu können.^[119]

Der zweite mögliche Prozess ist die inkohärente oder Compton-Streuung.^[120] Aufgrund von Stoßprozessen der Photonen mit den Kern-Elektronen nimmt die Photonenenergie ab (Compton Effekt ^[121]). Die ausfallenden Röntgenstrahlen weisen somit eine größere Wellenlänge auf als die einfallenden. Für Strukturanalysen wird die inkohärente Strahlung meist vernachlässigt.^[122]

Der dritte und für XRD Analysen wichtige auftretende Effekt ist die kohärente Beugung von Röntgenstrahlen. Hier weisen die einfallenden Strahlen die gleiche Wellenlänge wie die ausfallenden Strahlen auf, die vom Streuzentrum aus in alle Raumrichtungen gleichermaßen entsandt werden. Findet die Beugung zudem an mehreren Stellen des Kristalls statt, interferieren diese neuen, kohärenten Wellen untereinander. Man spricht dabei von konstruktiver Interferenz, wenn die Amplitude der resultierenden Welle um ein Vielfaches größer ist als die der einfallenden Welle, destruktive Interferenz hingegen zeigt sich in einer Auslöschung von Wellen. Dabei ist die Phasenverschiebung der Wellen relativ zueinander maßgebend, ob konstruktive oder destruktive Interferenz auftritt. Diese Phänomene, welche ursprünglich bei der Beugung sichtbarer Strahlung an Gittern schon im Jahr 1665 beobachtet wurden,^[123] zeigen sich, wenn die verwendete Strahlung eine Wellenlänge aufweist, die in etwa dem Gitterabstand entspricht.^[122]

Interferieren zwei Wellen miteinander, ist der Gangunterschied, also der Phasenverschiebung $\delta\varphi$ der beiden Wellen relativ zueinander, maßgebend, ob konstruktive ($\delta\varphi = 0$) oder destruktive ($\delta\varphi = \pi$) Interferenz beobachtet wird.^[124]

Betrachtet man nun die Interferenz mehrerer sich überlagernder Wellen, die sich aus einer Amplitude A und einer Phase φ , die relativ zu einem gewissen Ursprung bezogen wird, zusammensetzen, kann die Intensität der resultierenden Welle folgendermaßen berechnet werden:

$$I = \left(\sum_{j=1}^k A_j \cdot e^{i \cdot \varphi_j} \right)^2 \quad (3.2)$$

Streng genommen gilt Gleichung (3.2) nur, wenn der Abstand von der Röntgenquelle zur Probe L_1 und der Abstand von der Probe zum Detektor L_2 um ein Vielfaches größer sind als der Gitterabstand der Probe D . Diese Annahme, auch als Fraunhofer Näherung bekannt,^[125] ist im Fall der Röntgenbeugung gut erfüllt (Gleichung(3.3)).

$$\frac{D}{L_1} \approx \frac{D}{L_2} = 10^{-10} \quad (3.3)$$

Wie zuvor erwähnt, beruht die Röntgendiffraktometrie auf der Messung der Intensität von Röntgenstrahlen, die durch Atome im Gitter gestreut wurde. Nach Gleichung (3.2) wird also eine Intensität gemessen, die abhängig von der jeweiligen Phasenverschiebung ist. Diese Phasenverschiebung wiederum basiert auf der relativen Position der Atome zueinander. Kennt man also das Streuverhalten einer Probe, kann auf die Anordnung der Atome im Gitter geschlossen werden (Abbildung 3.2).

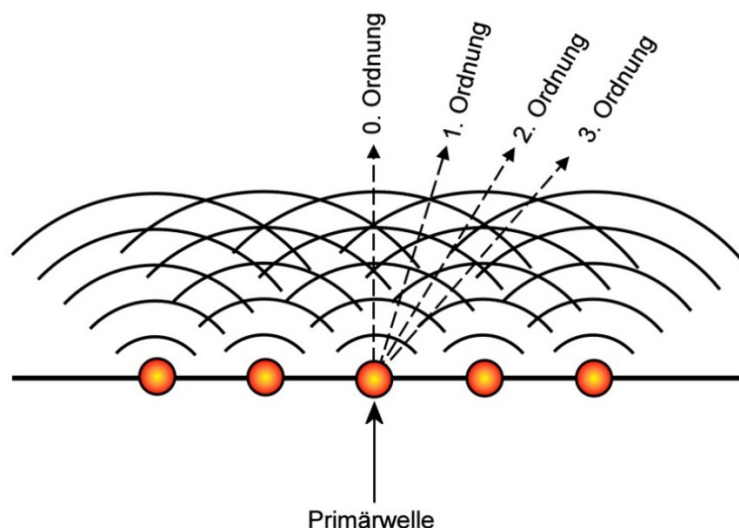


Abbildung 3.2: Zustandekommen von Beugungsordnungen nullter, erster, zweiter und dritter Ordnung. Eine plane Lichtwelle trifft auf eine eindimensionale Anordnung von äquidistanten Atomen, die dadurch zum Ursprungsort weiterer Wellen werden. Diese zeigen konstruktive und destruktive Interferenz und ergeben ein charakteristisches Beugungsmuster (nach Ref. [124]).

3.1.3 Die Bragg-Gleichung

Die Beziehung zwischen Interferenzmuster und relativer Atomposition wurde im vorherigen Abschnitt anhand einer eindimensionalen Atomkette kurz erläutert. Eine anschauliche mathematische Behandlung der Beugung liefert die Bragg-Gleichung. Sie beschreibt die Röntgendiffraktometrie als Reflexion von Röntgenstrahlen an einer Schar von Gitterebenen. Mit Hilfe der Miller'schen Indizes hkl können diese kristallographischen Ebenen beschrieben werden, wobei gleiche Indizes für parallel zueinander verlaufende Ebenen stehen. Der Abstand d_{hkl} bezeichnet dabei den Abstand zweier paralleler Ebenen. Die von Bragg dabei angenommene spekulare Reflexion gilt jedoch nicht für Röntgenstrahlen, da diese durch die ersten Materialschichten in das Volumen eindringen und dort weitere Beugungsphänomene hervorrufen. Zur Veranschaulichung der mathematischen Prinzipien ist diese einfache Darstellung jedoch ausreichend. Abbildung 3.3 illustriert vereinfacht den Vorgang der Streuung. Die Röntgenstrahlung fällt in parallelen Wellen auf eine Probe mit Netzebenenabstand d und wird gebeugt.^[124]

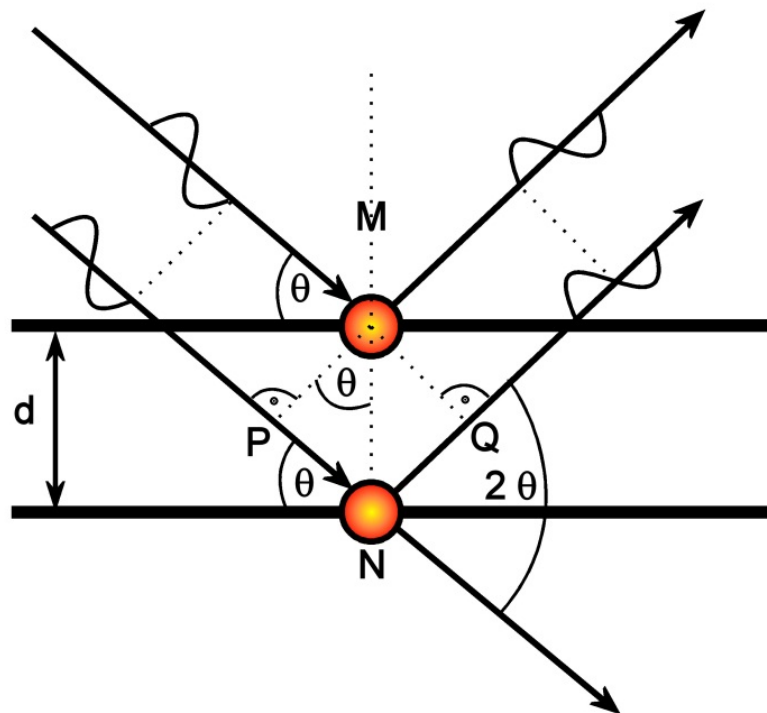


Abbildung 3.3: Vereinfachte Darstellung der Röntgenbeugung zur anschaulichen Herleitung der Bragg-Gleichung (nach Ref. [124]).

Die untere Welle in Abbildung 3.3 muss dabei im Vergleich zur oberen Welle zusätzlich die Wegstrecken PN und NQ zurücklegen. Beträgt dieser

Gangunterschied $\Delta = PN + NQ$ ein ganzzahliges Vielfaches ($n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$) der Wellenlänge λ , wird konstruktive Interferenz beobachtet. Für Δ gilt somit:

$$\Delta = n \cdot \lambda \quad (3.4)$$

In allen anderen Fällen wird destruktive Interferenz beobachtet, da es in der Netzebenenschar immer eine Ebene gibt, die die Bedingung $\Delta = m \cdot \lambda$ mit $m = \pm 0,5, \pm 1,5, \dots$ erfüllt. Dadurch werden scharfe Intensitätsmaxima bei Beugungsexperimenten nur unter den Winkeln θ beobachtet, für die Gleichung (3.4) gilt. Daraus kann nun geometrisch der Gangunterschied für eine konstruktive Interferenz hergeleitet werden:

$$\Delta = 2d \sin(\theta) \quad (3.5)$$

Der Beugungswinkel 2θ wird dabei als Winkel zwischen dem einfallenden und dem ausfallenden Röntgenstrahl definiert (Abbildung 3.3). Kombiniert man nun die Gleichungen (3.5) und (3.4), erhält man die Bragg-Gleichung:

$$n \cdot \lambda = 2d \sin(\theta) \quad (3.6)$$

Es sei hier aber explizit darauf hingewiesen, dass mit Hilfe der Bragg-Beziehung das Phänomen der Beugung von Röntgenstrahlen zwar anschaulich beschrieben werden kann, in der Realität treffen jedoch die vereinfachenden Annahmen auf Atome nicht zu. Atome in einem Kristallgitter bilden keinen Spiegel, vielmehr handelt es sich bei ihnen um lokale Maxima der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit, welche durch Bereiche geringerer Elektronendichte voneinander getrennt werden. Des Weiteren liegen die Atome einer Ebene in der Regel nicht exakt über denen der vorherigen Ebene. Eine der Wirklichkeit eher entsprechende mathematische Behandlung der physikalischen Vorgänge, die bei der Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallen auftreten, wurde von Max von Laue unter Verwendung der Laue-Gleichungen vorgenommen. Folgt man jedoch der Herleitung dieser Beziehungen und betrachtet man zwei Streuzentren nebeneinander, erhält man wieder die zuvor geometrisch hergeleitete Bragg-Gleichung.^[126]

3.1.4 Diffraktometrie an Nanopartikeln

Bisherige Betrachtungen der Streuung gingen davon aus, dass lediglich konstruktive Interferenz beobachtet wird und Wellen, die Gleichung (3.5) nicht erfüllen, ausgelöscht werden. Diese Annahme ist für Kristalle in der Größenordnung einiger μm gut erfüllt, da viele parallele Netzebenen vorliegen, von denen mindestens eine die destruktive Interferenz $\Delta = m \cdot \lambda$, $m = \pm 0,5, \pm 1,5, \dots$ erfüllt. Ein unendlich ausgedehnter perfekter Kristall würde somit bei bestimmten 2θ -Werten scharfe Beugungslinien im Diffraktogramm mit unendlicher Intensität liefern. Bei endlichen Kristalliten hingegen fehlen parallele Kristallebenen, somit wird die zuvor erwähnte Auslöschungsbedingung nicht immer erfüllt. Als Resultat werden bei realen Proben Diffraktogramme mit Reflexen, die eine gewisse Halbwertsbreite (FWHM = full width at half maximum) zeigen, erhalten.^[127] Verkleinert man nun die Kristallite immer weiter, werden die Halbwertsbreiten im entsprechenden Diffraktogramm immer größer. Aus diesem Befund schlussfolgerte Paul Scherrer, dass es möglich ist, die mittlere Kristallitgröße eines Pulvers aus den gemessenen Pulverdiffraktogrammen zu berechnen (Gleichung (3.7)).^[128]

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta_{\beta}} \quad (3.7)$$

Diese nach ihm benannte Scherrer-Gleichung setzt die mittlere Partikelgröße D in Verbindung mit der Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung λ , der mittleren Position des Reflexes und dessen beobachteter Halbwertsbreite β .^[129] Der Formfaktor K ist dabei abhängig von der Kristallform (sphärische Partikel: $K = 0,89$, kubische Partikel: $K = 0,94$),^[130] wobei dieser im Allgemeinen gleich 1 gesetzt werden kann.

Dabei ist zu beachten, dass die Reflexverbreiterung in Pulverdiffraktogrammen nicht ausschließlich von der Partikelgröße der Probe abhängig ist. Aufgrund apparativer Gegebenheiten (Optiken, etc.) werden auch bei großen Kristalliten Reflexe mit gewisser Halbwertsbreite beobachtet. Daher ist es wichtig, dass die Reflexverbreiterung, die nicht von der Partikelgröße herrührt, vor der Größenberechnung ermittelt und berücksichtigt wird. Bei der Größenbestimmung von Nanopartikeln beispielsweise kann dies mit Hilfe von Bulkpartikeln desselben Materials geschehen. Die korrigierte Halbwertsbreite β_P berechnet sich nach Gleichung (3.8):^[131]

$$\beta_P = \sqrt{\beta^2 - \beta_S^2} \quad (3.8)$$

Hier stellt β_P den Anteil der Halbwertsbreite, der von der Partikelgröße bedingt wird, β die gemessene, unkorrigierte Halbwertsbreite und β_S die Reflexverbreiterung aufgrund systematischer Faktoren dar.

Weiterhin ist zu beachten, dass die Scherrer-Gleichung bei zu großen oder zu kleinen Kristallitgrößen keine brauchbaren Resultate liefert. Bei zu großen Kristalliten wird die Reflexverbreiterung von apparativen Gegebenheiten, wie z.B. Strahl-Kollimation, dominiert. Diese Faktoren sind von Instrument zu Instrument verschieden und sind nicht abhängig von der Partikelgröße.^[122, 132] Es ist auch zu beachten, dass aufgrund vieler Annahmen, die Gleichung (3.7) zu Grunde liegen, bei sehr kleinen Nanopartikeln eine Größenbestimmung viele Fehler liefert. Es hat sich allerdings gezeigt, dass die Scherrer-Gleichung bei Partikeln in der Größenordnung von rund 5 – 100 nm brauchbare Ergebnisse liefert.^[2, 31, 132] Allerdings wird mit dieser Methode keine Rücksicht auf inhomogene Partikelgrößen und Größenverteilungen genommen.

3.2 Diffuse Reflexionsspektroskopie

Die Farbe eines Festkörpers gibt, wie oben bereits erwähnt, Aufschluss über die Größe der Bandlücke. Eine gelbe Substanz beispielsweise absorbiert blaues und violettes Licht, die Bandlücke liegt somit im Bereich von 450 – 500 nm. Genaue Aussagen über den numerischen Wert der Absorptionskante können jedoch durch bloßes Hinsehen freilich nicht getätigt werden. Bei der Quantifizierung der Bandlücke wird daher die diffuse Reflexionsspektroskopie (DRS) hinzugezogen.

3.2.1 Grundlagen

Die Reflexion R wird allgemein definiert als das Verhältnis der Intensität eines reflektierten Lichtstrahls I_A zu der eines einfallenden Lichtstrahls I_E :

$$R = \frac{I_A}{I_E} \quad (3.9)$$

Die bei Flüssigkeiten und Lösungen häufig verwendeten Größen Transmission T und Absorbanz A finden bei der DRS keine Anwendung. Begründet werden kann dies schon alleine mit den grundlegend verschiedenen Messprinzipien und den zugrundeliegenden Theorien. Die Reflexion von Licht an einem Festkörper kann als Summe zweier Teilprozesse aufgefasst werden. Zum einen wird spekulare Reflexion, zum anderen diffuse Reflexion beobachtet. Gerade bei der Analyse von Festkörpern mit Hilfe von Labormessgeräten ist die diffuse Reflexion ausschlaggebend.^[133]

Die diffuse Reflexion kann ganz allgemein als Summe der Einzelphänomene Reflexion, Brechung, Beugung und Absorption von Licht in alle Raumrichtungen beschrieben werden (Abbildung 3.4). Für Korngrößen, die wesentlich größer sind als die Dimension des einfallenden Lichtes, sind alle vier Einzelphänomene von Bedeutung. Besteht die Probe aber aus Kristallen, die in etwa gleich oder kleiner als die Wellenlänge des einfallenden Lichtes sind, treten die Prozesse Reflexion, Brechung und Beugung zunehmend in den Vordergrund. Absorption kann zwar weiterhin beobachtet werden, Lambert-Beersches Absorptionsverhalten, wie man es von Lösungen kennt, kann aber nur bei Presslingen gefunden werden und wird bei Messungen an Pulvern meist vernachlässigt.^[133]

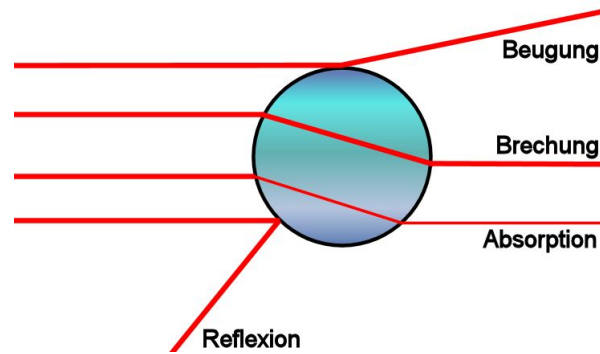


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der auftretenden Teilprozesse bei diffuser Reflexion.

Wie zuvor bei der Röntgenpulverdiffraktometrie beschrieben, zeigt auch ein isoliertes Partikel ein Streuverhalten des sichtbaren Lichtes, welches stark anisotrop ist. Werden nun viele Partikel in einer genügend großen Schichtdicke angeordnet, zeigt sich isotropes Streuverhalten in alle Raumrichtungen. Dies wird hervorgerufen, wenn ein Lichtstrahl auf eine Probe trifft, die aus verschiedenen Kristalliten besteht. Ein Teil des Strahls wird an den Grenzflächen gebrochen, wodurch primär gebrochene Strahlen entstehen. Diese Strahlen propagieren wieder durch die Kristallite und generieren sekundär gebrochene Strahlen, die wieder durch das Material dringen usw. (Abbildung 3.5).^[134, 135]

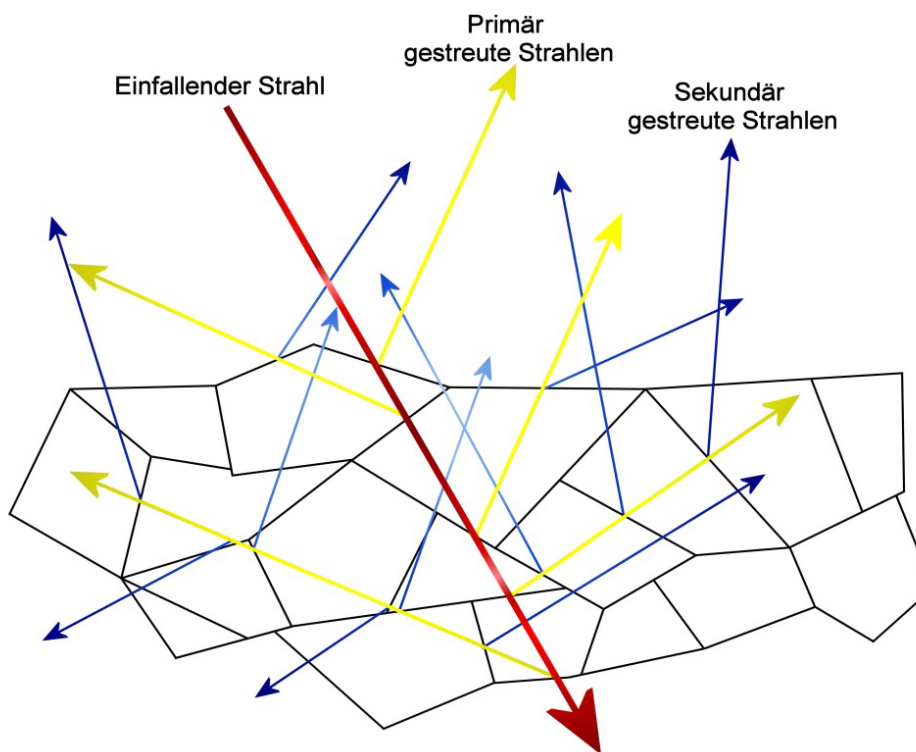


Abbildung 3.5: Diffuse Streuung bei Materialien mit endlicher Kristallitgröße. Der einfallende Lichtstrahl ruft Reflexionen an den Grenzflächen hervor, die wiederum an weiteren Grenzflächen reflektiert werden.^[134]

Diese multiple Streuung zeigen auch fein verteilte Partikel, die in guter Näherung dem Lambertschen Kosinusgesetz gehorchen. Generell jedoch gibt es keine Lösung, um das Problem der multiplen Streuung quantitativ zu behandeln. Daher wurden mit der Zeit phänomenologische Theorien entwickelt, um die Eigenschaften der betrachteten Systeme zufriedenstellend zu beschreiben. Dabei treten immer wieder Absorptions- und Streukoeffizienten als spezifische Eigenschaften des Materials auf. Diese sind messtechnisch zugänglich.^[133]

3.2.2 Die Kubelka-Munk-Theorie

Die bei DRS-Messungen am häufigsten verwendete Theorie zur Ermittlung des Absorptionsverhaltens eines Stoffs ist die Kubelka-Munk-Theorie.^[136] Dabei wird angenommen, dass ein Stoff der Schichtdicke X sowohl die Fähigkeit hat, diffuses monochromatisches Licht der Intensität I zu streuen, als auch zu absorbieren. Die Schichtdicke X kann weiterhin in infinitesimal kleine Teilstücke dx unterteilt werden. Die Intensität von Licht, welches nach unten propagiert, wird mit I bezeichnet. Mit J beschreibt man die Intensität von Licht, welches aufgrund von Reflexion entgegen dem einfallenden Licht propagiert (Abbildung 3.6).^[133]

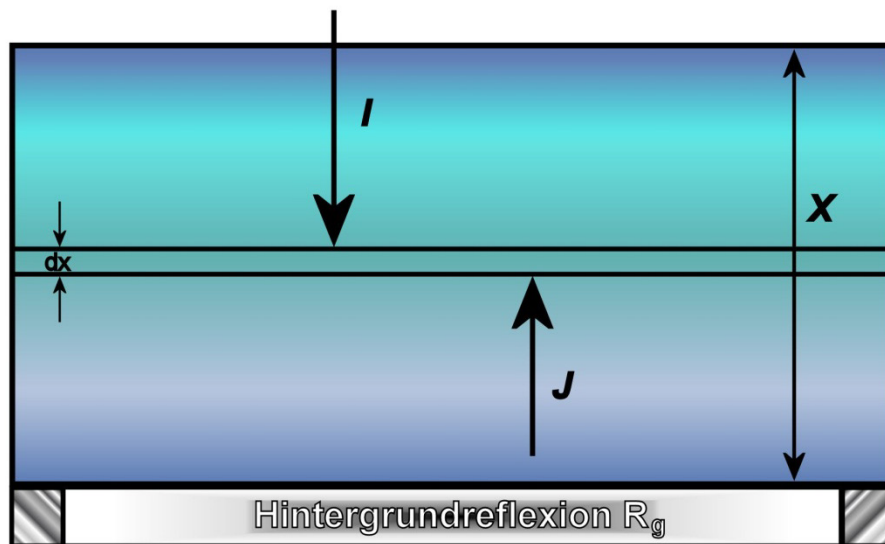


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der Prozesse, die für die Herleitung der Kubelka-Munk-Theorie notwendig sind (nach Ref. [133]).

Legt das Licht eine Strecke dx innerhalb der Schicht zurück, findet Absorption statt und die anfängliche Intensität verringert sich um $K \cdot I dx$ (K = Absorptionskoeffizient). Gleichzeitig verringert sich auch die Intensität aufgrund von Streuprozessen um den

Betrag $S \cdot dx$ und erhöht sich um den Betrag $S \cdot J dx$ (S = Streukoeffizient, Gleichung (3.10)). Für J können analoge Annahmen gemacht werden (Gleichung (3.11)).

$$\frac{-dI}{dx} = -(K + S)I + SJ \quad (3.10)$$

$$\frac{dJ}{dx} = -(K + S)J + SI \quad (3.11)$$

Die allgemeingültige Lösung dieses Gleichungssystems^[137] liefert einen Ausdruck, mit dem die Reflexion R berechnet werden kann: ^[133]

$$R = \frac{1 - R_g(a - b \coth bSX)}{a - R_g + b \coth bSX}, \quad a = 1 + \frac{K}{S}, \quad b = \sqrt{a^2 - 1} \quad (3.12)$$

Dabei stellt in Gleichung (3.12) R_g die Hintergrundreflexion eines Weißstandards (z.B. BaSO₄) dar. In der Realität werden in der Regel DRS-Messungen durchgeführt, bei denen eine Zunahme der Schichtdicke zu keiner Änderung im Reflexionsverhalten der Probe führen würde. Dadurch wird die Reflexion gegenüber einem Standard als R_∞ dargestellt. Somit kann Gleichung (3.12) in einen Ausdruck umformuliert werden, der als Remission oder Funktion bekannt ist:^[133, 136]

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = f(R_\infty) \quad (3.13)$$

Multipliziert man die resultierende Kubelka-Munk-Funktion (Gleichung (3.13)) mit der Photonenenergie E und zieht anschließend die Wurzel, erhält man mit Gleichung (3.14) einen Ausdruck, der die Ermittlung der Bandlücke E_{BG} zulässt. ^[138]

$$\left(F(R_\infty) E \right)^{\frac{1}{2}} \propto E - E_{BG} \quad (3.14)$$

Trägt man folglich diese modifizierte Kubelka-Munk-Funktion in Abhängigkeit der Wellenlänge bzw. der Photonenenergie auf, kann durch Extrapolation des linear abfallenden Teils der Kurve auf die Grundlinie die optische Bandlücke ermittelt werden (Abbildung 3.7). Wird hingegen die Bandlücke mit Hilfe der nicht modifizierten Kubelka-Munk-Funktion bestimmt, ergeben sich falsche Werte für die Bandlücke.^[138]

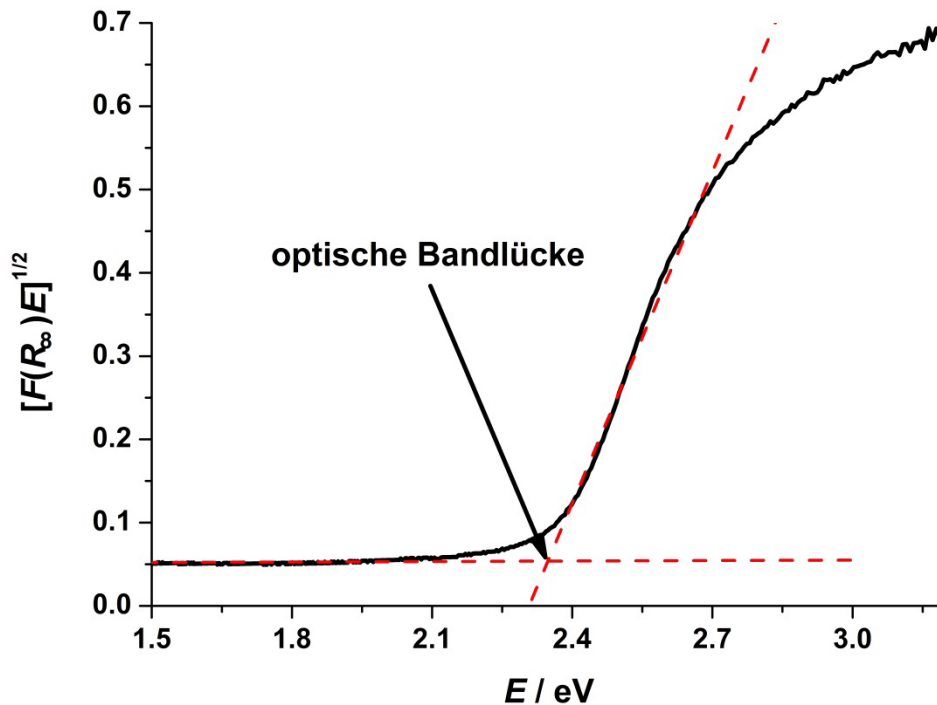


Abbildung 3.7: Bestimmung der optischen Bandlücke von PbBiO_2Br durch Extrapolation der linearen Bereiche der modifizierten Kubelka-Munk-Funktion. Der Schnittpunkt der beiden Geraden ergibt die optische Bandlücke.

Bei diesen Betrachtungen bleibt erwähnenswert, dass die Farbe eines Festkörpers davon abhängt, welche Wellenlängen des polychromatischen Lichts absorbiert werden und welche reflektiert. Auch kann nach Gleichung (3.13) zwar das Verhältnis der wellenlängenabhängigen Absorptions- bzw. Streukoeffizienten bestimmt werden, eine Berechnung der Absolutwerte von K und S ist auf diese Weise jedoch nicht möglich. Weiterhin können mit Hilfe von Gleichung (3.13) aus dem Reflexionsverhalten einer Probe Absorptionsspektren berechnet werden, wenn die Kristallitgröße größer als die Wellenlänge des verwendeten Lichtes ist. In dieser Größenordnung ist der Streukoeffizient S nahezu wellenlängenunabhängig. Diese Annahme gilt jedoch für Nanopartikel und polykristalline Pulver nicht ($S \sim 1/\lambda$). Der daraus resultierenden Rotverschiebung des Absorptionsmaximums kann jedoch entgegengewirkt werden, wenn die Probe mit einem Weißstandard, z.B. BaSO_4 , verdünnt wird.^[133]

Weiterhin muss gewährleistet werden, dass der Anteil von spekularer Reflexion gegenüber der diffusen weitgehend unterdrückt wird. Gelingt dies bei Materialien mit schwachen Absorptionskoeffizienten bereits durch feines Pulverisieren der Probe, wird dies bei starken Absorbern durch feines Verreiben der Probe mit einem Weißstandard erreicht.^[139, 140]

3.2.3 Apparative Grundlagen – die Ulbricht-Kugel

Wie bereits oben erwähnt ist die diffuse Reflexion isotrop in alle Raumrichtungen. Will man nun Reflexionsspektren von einer Substanz erhalten, müssen alle Strahlen, die von der Probe diffus gestreut werden, detektiert werden. Zur Fokussierung dieser Strahlen auf einen Detektor wird eine sogenannte Ulbricht-Kugel (auch Hohlkugelreflektor genannt) verwendet, ein optisches Bauelement, das sowohl perfekt diffuse Strahlen generieren, als auch diese in einem Punkt sammeln kann. Dabei handelt es sich um eine Hohlkugel, die im Inneren mit einem diffus reflektierenden Material beschichtet wurde. Für diesen Zweck eignet sich BaSO_4 hervorragend, da es weder im sichtbaren noch im UV-Bereich Absorption zeigt.

Trifft Licht auf eine Probe, wird es, wie bereits erwähnt, diffus gestreut. Diese diffusen Strahlen treffen auf die Wand der Ulbricht-Kugel und werden dort erneut diffus gestreut. Dieser Vorgang wiederholt sich solange, bis die Strahlen auf den Detektor treffen und dort registriert werden. Dabei ist die gemessene Intensität direkt proportional zur in das System einfallenden Intensität. Eine Diffusionsabschirmung verhindert dabei, dass der Detektor direkt beleuchtet wird.^[141]

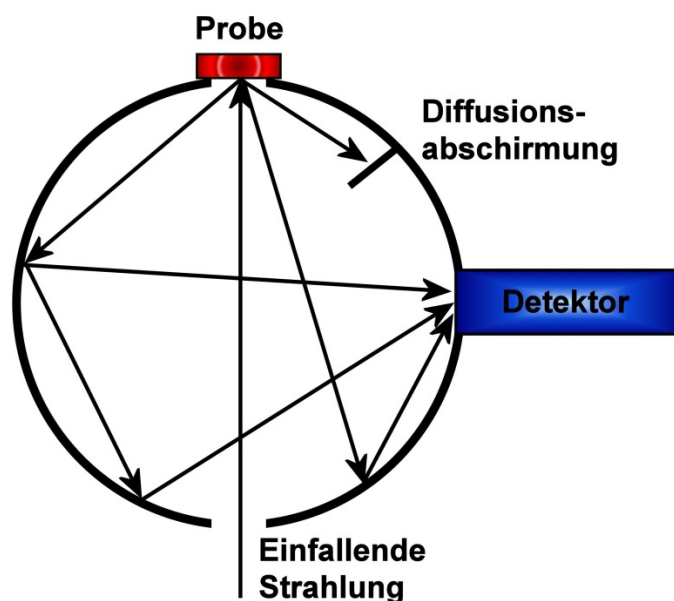


Abbildung 3.8: Schematische Funktionsweise einer Ulbricht-Kugel.

Ein auf diese Weise ausgestattetes Photometer eignet sich hervorragend, um das Absorptionsverhalten und damit die optische Bandlücke von Festkörpern zu bestimmen.

3.3 Transmissionselektronenmikroskopie

3.3.1 Grundlagen

Wie bereits zuvor erwähnt, ist es möglich mit Röntgenstrahlen die Größe von Nanopartikeln zu bestimmen. Jedoch kann man mit dieser Analysemethode nur begrenzte Informationen zur Partikelmorphologie erhalten. Als bildgebende Analysemethode hat sich schon seit Jahrhunderten die Mikroskopie etabliert. Das Auflösungsvermögen R , d.h. diejenige Distanz zwischen zwei Punkten, die mindestens vorliegen muss, um diese auch als verschiedene Objekte wahrnehmen zu können, definiert sich bei optischen Systemen nach Abbe als:^[142, 143]

$$R = \frac{0,61\lambda}{n \sin \alpha} \quad (3.15)$$

Diese Gleichung, die auch als Rayleigh-Kriterium bezeichnet wird, setzt die Wellenlänge des verwendeten Lichts λ in Bezug zur numerischen Apertur $n \cdot \sin \alpha$ (n = Brechungsindex, α = halber Öffnungswinkel) des Objektivs. Hier zeigen sich auch die Grenzen der klassischen Mikroskopie. Bei der Verwendung von sichtbarem Licht liegt das maximal realisierbare Auflösungsvermögen bei ca. 300 nm, was für die Charakterisierung von Nanopartikeln bei weitem nicht ausreichend ist.^[144]

De Broglie zeigte 1923, dass alle Materie auch Welleneigenschaften besitzt. Ihre Wellenlänge λ kann mit Hilfe der de Broglie-Einstein-Beziehung berechnet werden.

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (3.16)$$

In Gleichung (3.16) stellt h das Planck'sche Wirkungsquantum, p den Impuls, m die Masse und v die Geschwindigkeit dar. Dies bedeutet, dass die Wellenlänge von Elektronen indirekt proportional zu ihrer Geschwindigkeit ist, welche bei TEM-Geräten anhand hoher Beschleunigungsspannungen U eingestellt werden kann. Dabei werden Geschwindigkeiten von 0,55 – 0,94-facher Lichtgeschwindigkeit erreicht.^[145] Die dadurch erreichten Wellenlängen der Elektronenstrahlung liegen typischerweise bei 2,5 pm ($U = 200\text{kV}$) bis 0,87 pm ($U = 1000\text{ kV}$).^[143] Als Faustformel für die Berechnung der Elektronenwellenlänge λ (in der Einheit [nm]) in Abhängigkeit der Elektronenbeschleunigung U (angegeben in [eV]) gilt:^[143]

$$\lambda = \frac{1,22}{\sqrt{U}} \quad (3.17)$$

Da auch für die Verwendung von Elektronenstrahlen die Abbe'sche Auflösungsgrenze gilt, kann, je nach Beschleunigungsspannung, eine Auflösung von

$R = 0,2 \text{ nm}$ ($U = 200 \text{ kV}$)^[145] erreicht werden. Mit Hilfe von TEM-Aufnahmen können somit theoretisch einzelne Atome betrachtet werden.

Die Wechselwirkungen der beschleunigten Elektronen mit einer Probe sind dabei äußerst vielfältig und erzeugen Signale, die mit geeigneten Detektoren unterschiedliche Informationen über die Beschaffenheit des Materials liefern (Abbildung 3.9). Aufgrund elementspezifischer Röntgenstrahlenemission beispielsweise, kann mit Hilfe von EDX (energy-dispersive x-ray spectroscopy) die chemische Zusammensetzung einer Probe bestimmt werden.^[143] Die Wechselwirkung zwischen Elektronenstrahl und Atomen, aus denen die zu untersuchende Substanz besteht, besteht im Wesentlichen aus der Interaktion zwischen den nur gering an die Atome gebundenen, äußeren Elektronen, den stark gebundenen, inneren Elektronen und den Atomkernen mit den einfallenden Elektronen. Die auftretende Streuung der Elektronen kann entweder elastisch oder unelastisch sein und generiert dementsprechend unterschiedliche Signale (Abbildung 3.9).^[143]

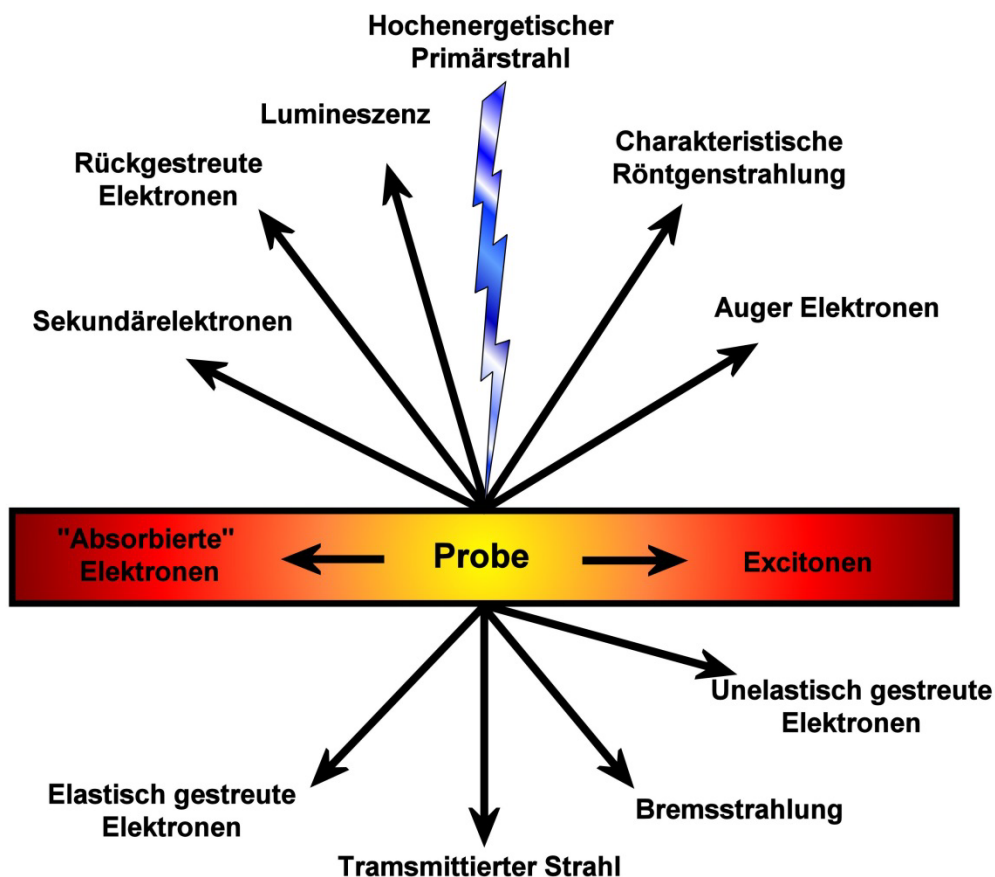


Abbildung 3.9: Mögliche Signale aufgrund von Wechselwirkungen zwischen hochenergetischem Elektronenstrahl und einer dünnen Probe. Mit Hilfe geeigneter Detektoren können die hier beschriebenen Signale detektiert und Informationen über die Probe liefern (nach Ref. [143]).

Von unelastischer Streuung spricht man, wenn sich die Energie des einfallenden Elektrons beim Durchqueren der Probe ändert. Zur Vereinfachung der Problematik können die Elektronen wie Billard-Kugeln betrachtet werden. Durch die Stoßprozesse rufen diese Elektronen beispielsweise Kathodolumineszenz und die charakteristische Röntgenstrahlung des Materials hervor. Im Extremfall werden einfallende Elektronen durch unelastische Stöße ganz absorbiert, wodurch man dem System große Mengen an Energie zuführt. Dadurch können sensible Proben nachhaltig geschädigt werden, was im Umkehrschluss die Betriebsspannung des TEM-Mikroskops begrenzt.^[146]

Elastisch gestreute Elektronen tragen im Gegensatz dazu nicht zur Probezerstörung bei, da sich ihre Energie beim Durchqueren des Materials nicht oder nur gering ändert. Kommt es dabei zu Elektron-Kern-Wechselwirkungen, werden die Elektronen sehr stark abgelenkt und teilweise zurückgestreut (backscattered electrons). Stehen die kernnahen Elektronen mit dem Strahl in Wechselwirkung, wird dieser relativ stark abgelenkt. Eine nur geringe Elektronenstreuung wird beobachtet, wenn die Wechselwirkung an kernfernen Elektronen stattfindet.^[147] Elastisch gestreute Elektronen wurden bereits von Rutherford beobachtet, welcher den Streuquerschnitt in direkte Abhängigkeit zur Atommasse (und damit auch zur Anzahl der Elektronen) des Targets und der verwendeten Beschleunigungsspannung setzte. Dadurch wird deutlich, dass besonders leichte Elemente, wie beispielsweise H und Li, keinen ausreichenden Streuquerschnitt zeigen, um sie mit Hilfe von TEM-Aufnahmen zu beobachten. Im Gegensatz dazu zeigen anorganische Festkörper, die in der Regel hochgeordnete, elektronenreiche Strukturen bilden, eine hohe Wechselwirkung mit dem Elektronenstrahl und können gut visualisiert werden. Organische Polymere eignen sich hingegen nur bedingt zur Untersuchung mittels TEM, insbesondere, wenn sie mit anorganischen Verbindungen komplexere Systeme, beispielsweise Tenside zur Stabilisierung von Nanopartikeln, bilden.^[147] Hierbei treten vor allem unelastische Prozesse auf, was, wie bereits erwähnt, zum Aufheizen der Probe und zur Probenzerstörung führt.^[146]

3.3.2 Apparative Grundlagen und Bildgebung

Wie bereits erwähnt, werden für TEM-Aufnahmen Elektronen anstelle von Photonen verwendet. Das Funktionsprinzip gleicht daher einem Durchlichtmikroskop. In beiden Fällen können nur relativ dünne Proben betrachtet werden. Weiterhin werden auch bei Elektronen Fokussierlinsen benötigt, um den kohärenten Elektronenstrahl auf die Probe zu bringen. Zudem muss die gesamte Apparatur unter Hochvakuum betrieben werden, da bereits kleinste Mengen Luft die Abbildungsleistung des Mikroskops stark beeinträchtigen (Aufweitung des Elektronenstrahls, Streuprozesse, etc.). Als Elektronenquelle werden Glühkathoden aus Wolfram oder LaB₆ verwendet, bei Hochleistungsgeräten findet man auch Feldemissionskathoden, die einen sehr dünnen Elektronenstrahl erzeugen. Des Weiteren erfolgt die Fokussierung des Elektronenstrahls, analog zu optischen Linsen bei Lichtmikroskopen, mit Elektronenlinsen. Diese sind starke Elektromagnete, die die Elektronen auf ihrem Weg von der Elektronenquelle zum Detektor fokussieren und auf die Probe lenken. Die Kondensoren steuern dabei die Intensität des Elektronenstrahls, der auf die zu analysierende Substanz trifft. Die Probe wiederum wird mittig im System positioniert, um Abbildungsfehlern vorzubeugen (Abbildung 3.10). Das dadurch generierte Bild wird mittels Objektiv und Projektiv vergrößert und auf einen CCD-Sensor gebracht.^[148] Dieses (digitale) Bild kann anschließend mit geeigneter Software, beispielsweise ImageJ oder Gatan DigitalMicrographTM, analysiert werden.^[143]

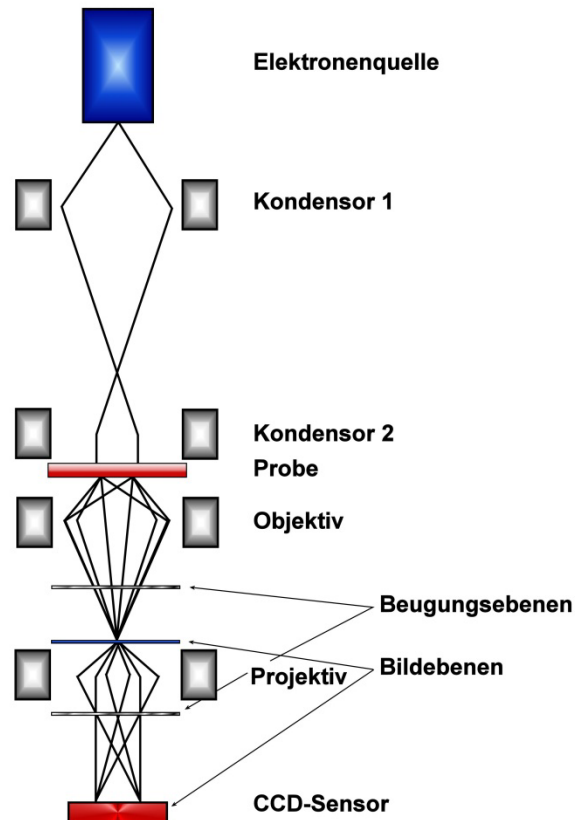


Abbildung 3.10: Prinzipieller Aufbau eines TEM-Mikroskops. Zum besseren Verständnis wurde der Strahlengang der Elektronenstrahlung schematisch dargestellt (nach Ref. [148]).

Wird die Brennweite des Projektivs verändert, kann das Beugungsbild der Probe ermittelt werden. Somit lassen sich Aussagen über Kristallinität und Struktur der Substanz treffen.^[148] Die Bildgebung kann dabei auf zwei Arten erfolgen. Wie oben bereits erwähnt, werden Elektronen aufgrund der Probenbeschaffung beim Durchtritt abgelenkt. Dies trifft aber bei weitem nicht auf alle Elektronen zu. Der transmittierte Strahl (Abbildung 3.9) besteht aus Elektronen, die ohne Ablenkung durch die Probe gelangen. Stellen mit hoher Elektronendichte oder hoher Kristallinität erscheinen somit als dunkle Bereiche, Orte, an denen nur geringe Wechselwirkungen mit dem Elektronenstrahl auftreten, als helle. Diese sogenannte Hellfeld-Abbildung („brigh-field imaging“) nutzt also transmittierte Elektronen, wohingegen die Dunkelfeld-Abbildung („dark-field-imaging“) sich der rückgestreuten Elektronen als Informationsträger bedient. Dadurch erscheinen Orte mit hoher Wechselwirkung im Detektor als helle Gebiete. Amorphe Regionen beispielsweise zeigen nur geringe Wechselwirkungen mit Elektronen, wodurch diese eher transmittiert und nicht zurückgestreut werden. Diese Bereiche werden somit im Dunkelfeld-Bild schwarz dargestellt.^[149]

3.4 Die Oberflächenbestimmung mittels isothermer Gasadsorption

Mit Hilfe von Licht-, Röntgen- und Elektronenstrahlen lassen sich vielfältige Informationen über den Aufbau der Materie erhalten. Photonen bzw. Elektronen werden auf eine Probe geleitet und erzeugen bei deren Durchdringung detektierbare Wechselwirkungen, wie z. B. Röntgendiffraktion oder Lichtabsorption. Allerdings geben diese Untersuchungsmethoden keine Hinweise über die Größe der spezifischen Materialoberfläche. Besonders bei der Betrachtung von Nanomaterialien ist diese Größe oft von entscheidender Bedeutung und stellt, zusammengefasst unter dem Slogan „große Oberfläche, geringer Materialeinsatz“, einen der Hauptgründe für den Einsatz von Nanopartikeln in der Technik dar.

3.4.1 Grundlagen

Die Bestimmung dieser Oberfläche ist dabei nicht trivial. Wie bereits zuvor erwähnt, bestehen anorganische Kristalle aus mehreren Kristalliten. Diese Festkörper haben zudem die charakteristische Eigenschaft, Gase an ihrer Oberfläche zu adsorbieren. Die Adsorption beschäftigt sich dabei, im Gegensatz zur Absorption, mit der Anlagerung von Teilchen, den Adsorbiven, an eine feste Oberfläche, dem Adsorbens (Abbildung 3.11). Dieser Vorgang erfolgt geordnet und ist stark von der Struktur und der Geometrie des Materials sowie von der spezifischen Wechselwirkung zwischen Festkörper und Gas abhängig.^[150]

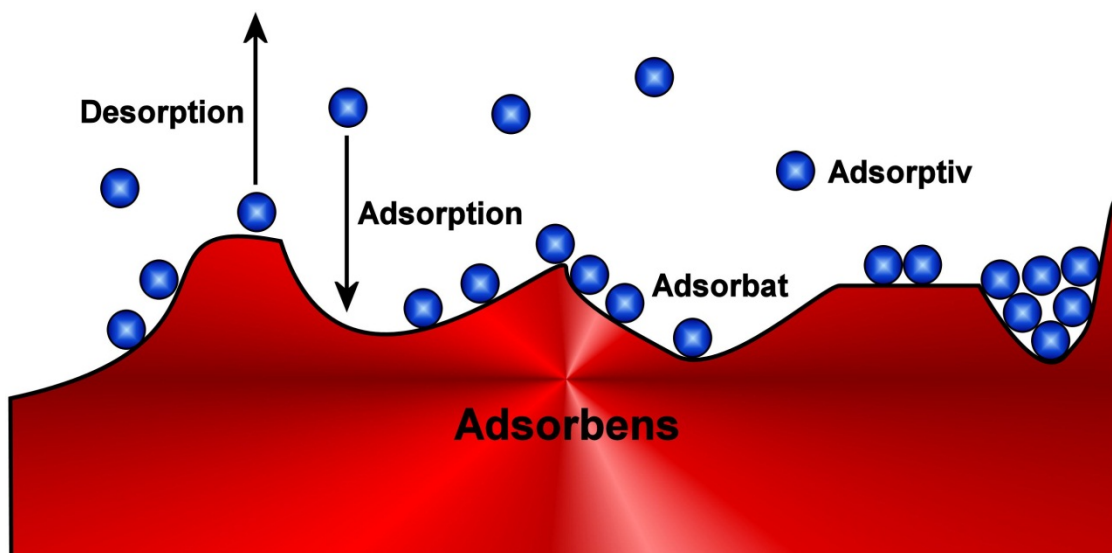


Abbildung 3.11: Bei der Adsorption stehen die Anlagerung (Adsorption, exotherm) und die Ablösung (Desorption, endotherm) im Gleichgewicht. Das Adsorptiv wird aus der Gasphase an eine Oberfläche, dem Adsorbens, angelagert. Bereits adsorbierte Gasmoleküle werden Adsorbat genannt (nach Ref. [151]).

Man unterscheidet grundsätzlich zwei Arten der Adsorption. Bei Chemisorption treten Wechselwirkungen aufgrund chemischer Kräfte auf, die von ihrer Energie her (ca. 200 kJ/mol)^[152] chemischen Bindungen ähneln. In der Regel beobachtet man hier die Bildung von Monoschichten.^[153] Mit Physisorption beschreibt man hingegen reversible Adsorptionsvorgänge, die auf van-der-Waals-Kräften beruhen und daher nur eine geringe Wechselwirkungsenergie (ca. 20 kJ/mol)^[152] aufweisen. Dabei ist bei diesen Prozessen nicht sichergestellt, ob das Gas nach der ersten Adsorptionsschicht (Monoschicht) noch weitere Schichten auf dem Material bildet (Polyschichten).^[153]

Beide Arten der Adsorption stellen exotherme Prozesse dar. Darüber hinaus ist zu beobachten, dass die Tendenz, Gase an der Oberfläche zu adsorbieren, mit steigender Temperatur abnimmt. Beispielsweise ergibt Holzkohle für CO₂ bei 80 °C eine um 50% geringere Adsorption als bei 0 °C. Erhöht man die Temperatur weiter, tritt nahezu vollständige Desorption ein.^[150] Die aus diesen Beobachtungen abgeleitete Beziehung zwischen dem Druck des Gases in der Gasphase p und der adsorbierten Gasmenge bei konstanter Temperatur wird als Adsorptionsisotherme bezeichnet.^[153]

3.4.2 Physisorption nach der BET-Theorie

Wie bereits erwähnt, handelt es sich bei der Physisorption um eine weitgehend reversible Adsorption bzw. Desorption von Atomen oder Molekülen an einer Festkörperoberfläche. Bei konstanter Temperatur hängt dabei das Adsorptionsverhalten eines Stoffes von den Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorbat und zwischen den Adsorbatmolekülen untereinander ab, vom Vorhandensein von Poren, von Oberflächenhomogenität und etlichen weiteren mehr. Das Auftreten von Poren und die Berücksichtigung der wichtigsten Wechselwirkungen ergeben verschiedene Arten von Adsorptionskurven, die nach Brunauer, Deming und Teller in fünf Kategorien eingeteilt werden können (Abbildung 3.12).^[150, 154]

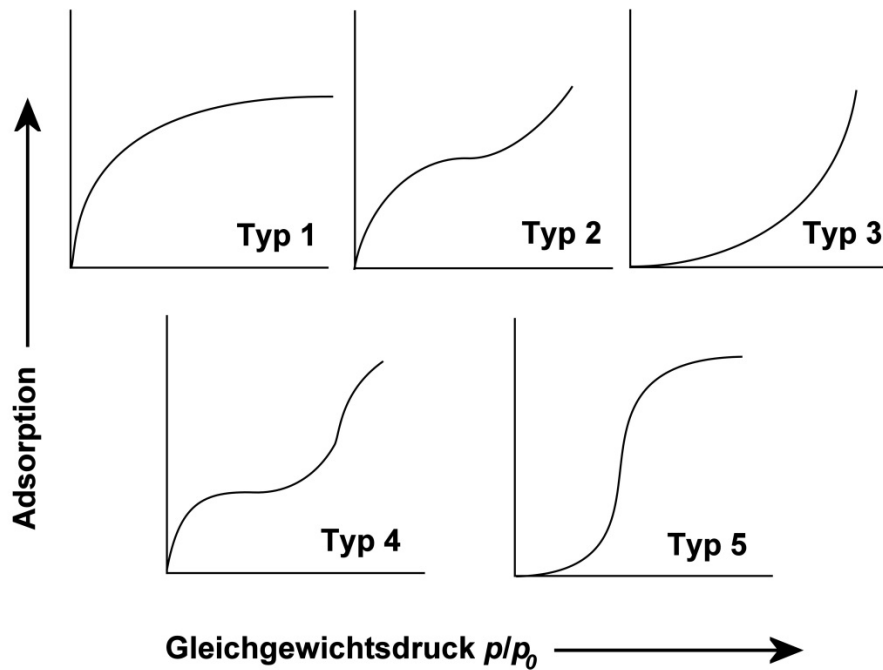


Abbildung 3.12: Schematischer Verlauf der Adsorptionsisotherme nach Brunauer, Deming und Teller. Dargestellt wird jeweils die Adsorption in Abhängigkeit des Gleichgewichtsdrucks p/p_0 (nach Ref. [150]).

Demzufolge stellt Typ 1 eine vergleichsweise starke Adsorption dar, die nach einer Monoschicht abgeschlossen ist. Bei Typ 2 und 3 hingegen adsorbieren weitere Schichten (Polyschichtadsorptionen), wobei bei der Typ 2 Adsorption starke Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Adsorbens auftreten. Typ 4 und 5 beobachtet man besonders bei porösen Festkörpern. Die mathematische Auswertung solcher Kurven gestaltet sich in der Realität hingegen als etwas diffizil. Dies liegt unter anderem daran, dass es keine einheitliche Theorie über die Adsorption gibt.^[150]

Die 1918 von Langmuir publizierte mathematische Behandlung der Adsorption berücksichtigte den Eigenplatzbedarf von Molekülen auf der Oberfläche. Somit wird für die Adsorption eine Monoschicht angenommen, was bei geringen Gasdrücken durchaus gegeben ist. Des Weiteren ist die Oberfläche energetisch gesehen homogen, es werden also keine Adsorptionszentren gebildet. Die Langmuir-Gleichung kann wie folgt dargestellt werden:

$$p = b \frac{\Theta}{1 - \Theta} \quad (3.18)$$

In Gleichung (3.18) stellt p den Druck des Gases und b den stoffspezifischen Adsorptionskoeffizient dar. Der Bedeckungsgrad Θ , das Verhältnis von besetzten zu maximal vorhandenen Adsorptionsplätzen, ist dabei gegeben durch Gleichung (3.19):

$$\Theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}} \quad (3.19)$$

Θ nimmt bei Monoschicht-Adsorptionen maximal den Wert 1 an, bei Polyschichten können durchaus sehr große Werte erreicht werden. Γ_{∞} stellt in dieser Gleichung die Oberflächensättigungskonzentration (also die Menge Adsorbat bei vollständiger Bedeckung der Oberfläche mit einer Monoschicht) und Γ die Oberflächenüberschusskonzentration des Gases beim gegebenen Druck p dar. Γ ist ganz allgemein definiert als:

$$\Gamma = \frac{n}{A} \quad (3.20)$$

wobei n die Anzahl der Moleküle bzw. Atome darstellt, die an die Adsorbensoberfläche A gebunden sind. Als Standard-Adsorbat wird in der Regel N_2 verwendet, da dieses Gas mit einer Vielzahl von Materialien keine chemischen Reaktionen eingeht, ein relativ kleines Molekül ist und recht preisgünstig in der Anschaffung und Lagerung ist. Darüber hinaus können als Adsorbat weitere Gase, wie beispielsweise He, CH_4 und CO_2 , aber auch Gasmischungen ohne weiteres verwendet werden.^[150, 151]

In der Literatur wird für die Oberflächenbestimmung von Nanopartikeln häufig die Theorie nach Brunauer, Emmett und Teller^[155] (= BET-Theorie) verwendet.^[46, 56] Im Grunde genommen stellt sie eine Erweiterung der Langmuir-Isotherme, die von Monoschichten ausgeht, auf Polyschichten dar. Dabei wurden einige Vereinfachungen zur Behandlung des Problems getroffen. Beispielsweise geht man davon aus, dass Adsorptionszentren, an denen sich das Gas bevorzugt anlagert, vorliegen. Weiterhin werden Polyschichten gebildet, die ihrerseits die Eigenschaften einer Flüssigkeit aufweisen. Die Anzahl der Adsorptionsschichten geht ferner gegen unendlich. Dadurch erhält man Gleichung (3.21):

$$\frac{p}{\Gamma(p_0 - p)} = \frac{1}{K\Gamma_{\infty}} + \frac{p(K-1)}{p_0 K \Gamma_{\infty}} \quad (3.21)$$

p stellt in dieser Gleichung den Druck des adsorbierten Gases, p_0 den Gleichgewichtsdampfdruck und K eine Konstante dar. Trägt man nun $p/\Gamma(p-p_0)$ gegen p/p_0 auf, kann mit der Steigung und dem Ordinatenabschnitt Γ_{∞} berechnet werden.

Mit diesen Beziehungen kann Gleichung (3.21) umgeformt werden, um so einen Ausdruck für Bedeckungsgrad Θ zu erhalten.^[150]

$$\Theta = \frac{K \frac{p}{p_0}}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \left(1 + \frac{p(K-1)}{p_0}\right)} \quad (3.22)$$

Die spezifische Oberfläche in der Einheit $[\text{m}^2/\text{g}]$ kann dann mit Hilfe des (maximalen) Besetzungsgrads berechnet werden:

$$A = A_{N_2} N_A \Theta \quad (3.23)$$

Alternativ kann für Θ nach Gleichung (3.19) auch das Verhältnis $V_{N_2}/V_\infty = \Gamma/\Gamma_\infty$ verwendet werden.^[150, 154]

Dadurch kann mit geeigneten Apparaturen bei konstanter, definierter Temperatur (üblicherweise -196°C) der Partialdruck von Stickstoff in Abhängigkeit des Stickstoffvolumens V_{N_2} aufgezeichnet werden (Abbildung 3.13). Dabei ist besonders darauf zu achten, dass die zu vermessenden Materialien vakuumstabil und trocken sind, da ansonsten falsche Messergebnisse erhalten werden. Aus diesem Grund müssen in der Regel alle Proben für mindesten 12 Stunden am Hochvakuum getrocknet werden. Mit den oben beschriebenen Gleichungen kann dann die spezifische Oberfläche eines Materials nach der BET-Theorie ermittelt werden.

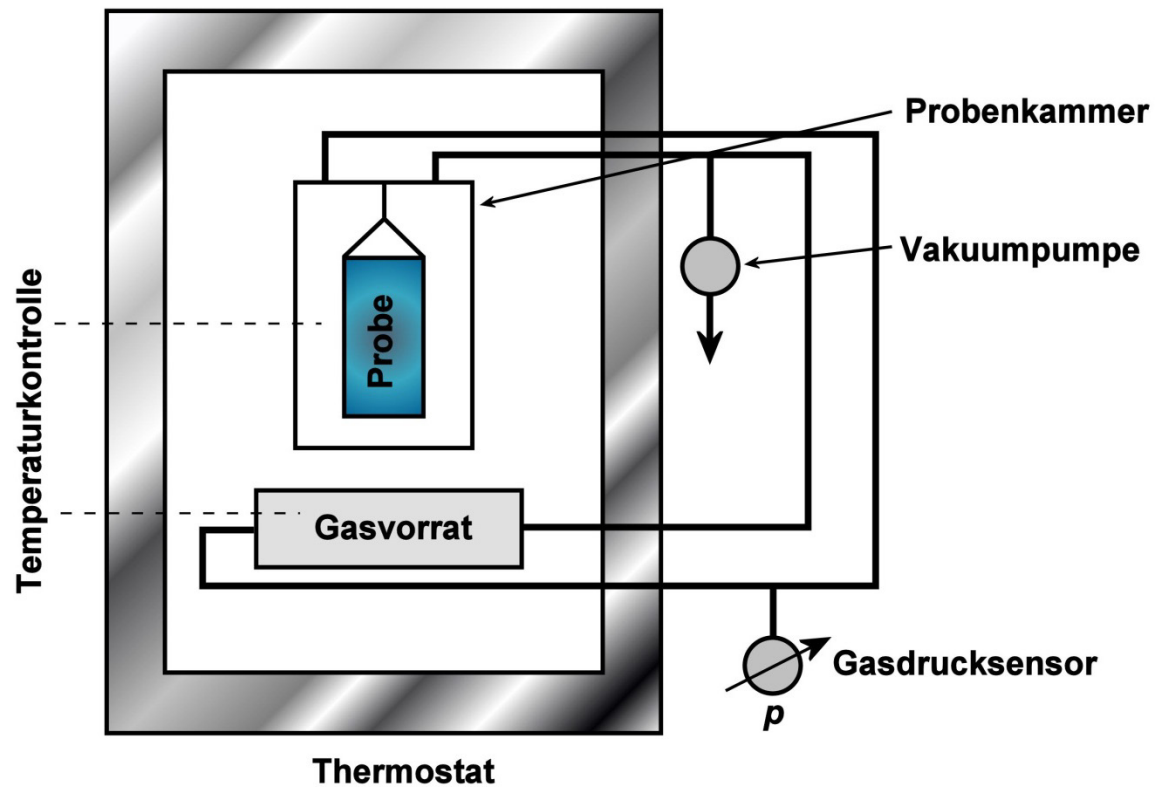


Abbildung 3.13: Schematischer experimenteller Messaufbau für die Bestimmung der spezifischen Oberfläche mittels isothermer Gasabsorption (nach Ref. [151]).

4 Experimentaltteil

In diesem Abschnitt werden die grundlegenden experimentellen Schritte zur Herstellung von PbBiO₂Br Bulk- und Nanopartikeln sowie die Aufarbeitung der erhaltenen Partikel beschrieben. Dabei wird zwischen einer klassischen Festkörpersynthese bei erhöhten Temperaturen für die Darstellung von Bulk-Partikeln, sowie der Dispersions- und der Präzipitationsmethode für die Darstellung von Nanopartikeln unterschieden.

4.1 Hochtemperatursynthese zur Herstellung von PbBiO₂Br-Bulkpartikeln

Zur Herstellung von PbBiO₂Br-Bulkpartikeln wurden Blei(II)-oxid (PbO), Bismut(III)-oxid (Bi₂O₃) und Bismut(III)-bromid (BiBr₃) im stöchiometrischen Verhältnis von 3:1:1 in eine Quarzampulle gegeben. Die Ampulle wurde dreimal mit Argon gespült und anschließend unter Vakuum ($p < 2 \cdot 10^{-2}$ mbar) abgeschmolzen. Die evakuierte Ampulle wurde in einen Rundofen gegeben und bei 650 °C 14 Tage getempert. Das erhaltene gelbe PbBiO₂Br wurde ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

Des Weiteren wurden Vorexperimente mit einer Suspension aus Blei(II)-acetat Trihydrat (Pb(C₂H₃O₂)₂•3 H₂O), Bismut(III)-subnitrat (Bi₅O(OH)₉(NO₃)₄) und Natriumbromid (NaBr) im stöchiometrischen Verhältnis 5:1:5, welche in Ethylenglycol dispergiert wurden, durchgeführt. Die Suspension wurde in einem offenen Porzellantiegel langsam bis 400 °C erhitzt und für 24 h bei dieser Temperatur getempert. Auch hier entstand ein gelbes Produkt, jedoch eignete sich diese Herstellungsmethode aufgrund der hohen Temperaturen nicht für Nanopartikelsynthesen.

4.2 Dispersionsmethode

Bei dieser Darstellungsmethode wurden 3,79 g (= 0,01 mol) Blei(II)-acetat Trihydrat (Pb(C₂H₃O₂)₂•3 H₂O), 3,00 g (= 0,002 mol) Bismut(III)-subnitrat (Bi₅O(OH)₉(NO₃)₄) und 1,03 g (= 0,01 mol) Natriumbromid (NaBr) im stöchiometrischen Verhältnis 5:1:5 in 200 ml Dispersionsmittel für 24 h dispergiert. Die weiße Dispersion wurde daraufhin in zwei 250 ml Rundkolben überführt und mit einem Kunststoffstopfen verschlossen (Abbildung 4.1). Die Dispersionen wurden für jeweils 24 h, 72 h bzw. 120 h unter Rühren erhitzt, wobei sie sich gelb färbten.

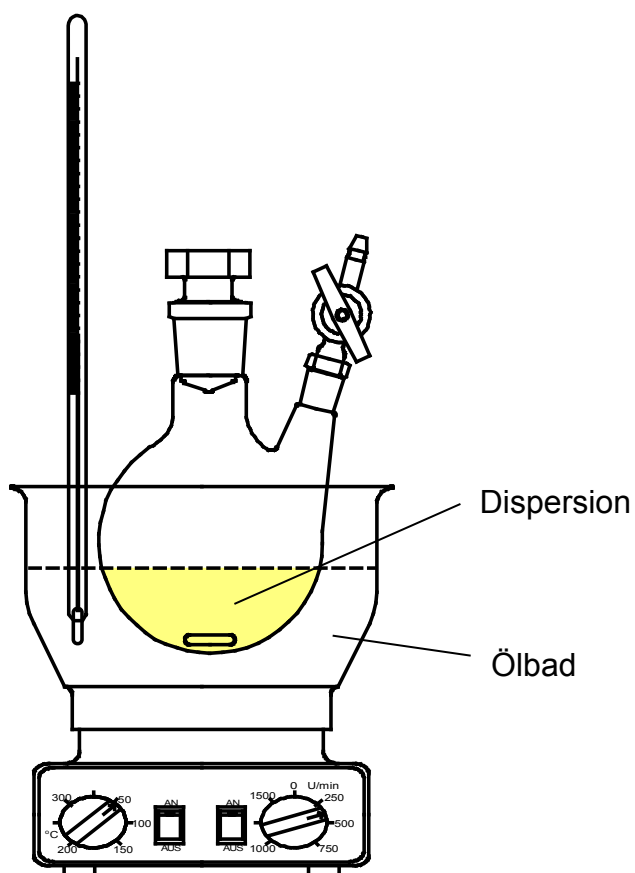


Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau zur Darstellung von PbBiO_2Br -Nanopartikeln mittels der Dispersionsmethode. Alle Edukte wurden zunächst 24 h bei Raumtemperatur dispergiert. Anschließend wurden die Dispersionen bei unterschiedlichen Temperaturen unter Rühren erhitzt.

Nach der Reaktionszeit wurden die Dispersionen auf Raumtemperatur abgekühlt und bei 25000 min^{-1} für 15 min zentrifugiert. Der farblose Überstand wurde verworfen, der gelbliche Niederschlag mit H_2O gewaschen und erneut bei 25000 min^{-1} für 15 min zentrifugiert. Dieser Schritt wurde einmal wiederholt. Daraufhin wurden die Partikel in Ethanol redispersiert und bei 6000 min^{-1} für 90 min zentrifugiert. Die erhaltenen Nanopartikel wurden daraufhin für 72 h bei 50°C getrocknet und im Anschluss weiter untersucht.

4.2.1 Dispersionssynthesen in Ethylenglycol

Für die Synthese von PbBiO_2Br -Nanopartikeln aus Dispersionen wurde zunächst Ethylenglycol (EG) als Dispersionsmedium gewählt. Dabei erfüllt EG zwei wichtige Bedingungen. Einerseits werden in EG Blei(II)-acetat und NaBr gelöst, die Präzipitation von PbBr_2 wird hingegen vermieden. Andererseits eignet sich EG hervorragend als Dispersionsmedium auch bei höheren Temperaturen, da eine

thermische Zersetzung erst ab 200 °C beobachtet wird. Eine weitere wichtige Eigenschaft von EG ist der im Vergleich zu H₂O relativ geringe Dampfdruck bei Temperaturen $T < 200$ °C (Abbildung 4.2).

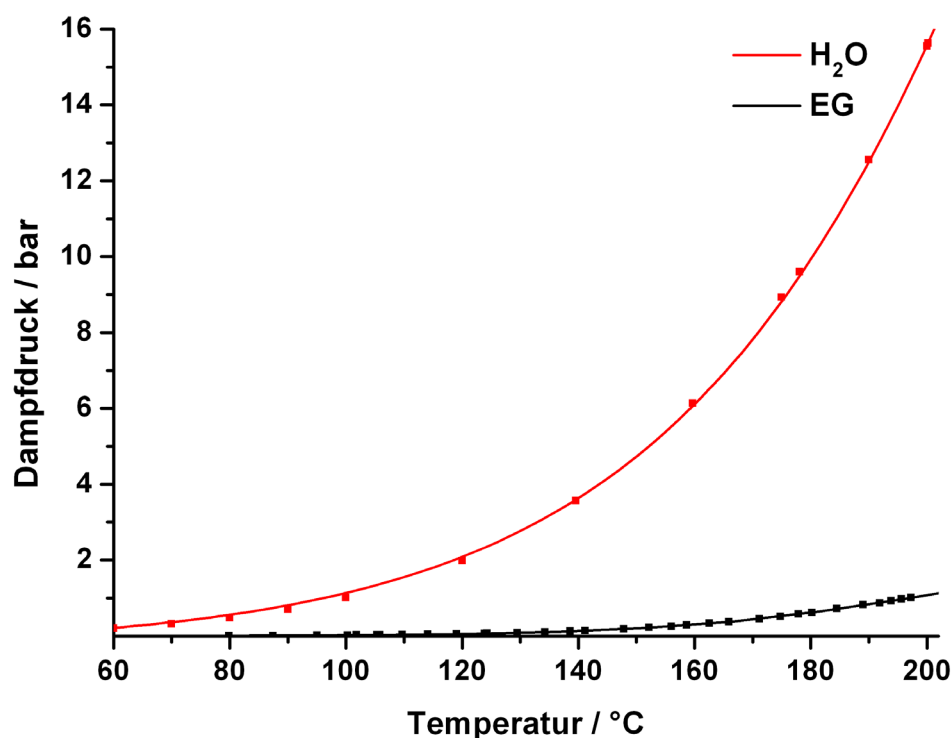


Abbildung 4.2: Dampfdruck von reinem H₂O und reinem EG bei unterschiedlichen Temperaturen.^[156, 157] EG weist auch bei erhöhten Temperaturen einen geringen Anstieg des Dampfdruckes über der Flüssigkeit auf und eignet sich damit hervorragend für Dispersionssynthesen bei erhöhter Reaktionstemperatur.

Somit waren die für diese Synthese vorgesehenen Temperaturen ($T = 80$ °C, 100 °C, 120 °C und 140 °C) ohne besonderen Versuchsaufbau, wie in Abbildung 4.1 skizziert wird, leicht zu erreichen. Weiterhin wurde zur besseren Größenkontrolle bei einigen Experimenten das Natriumsalz des Polyanions Polyacrylat (PAS) zugesetzt.

4.2.2 Dispersionssynthesen in H₂O

In der Literatur ist bekannt, dass Bi(III)-Verbindungen aufgrund ihrer Lewis-Acidität in Gegenwart von Alkoholen photokatalytisch zu elementarem Bi reduziert werden.^[158, 159] Diese Reaktion mag in organischen Synthesen durchaus erwünscht sein, doch zerstört sie den Photokatalysator PbBiO₂Br irreversibel. Besonders Nanopartikel werden, wenn sie in EG präpariert wurden, unter Lichteinwirkung schwarz, wobei bereits wenige Stunden Sonnenlicht ausreichen. Somit eignet sich EG weniger, Nanopartikel herzustellen, die den Effekt der „Selbstverdauung“ nicht zeigen.

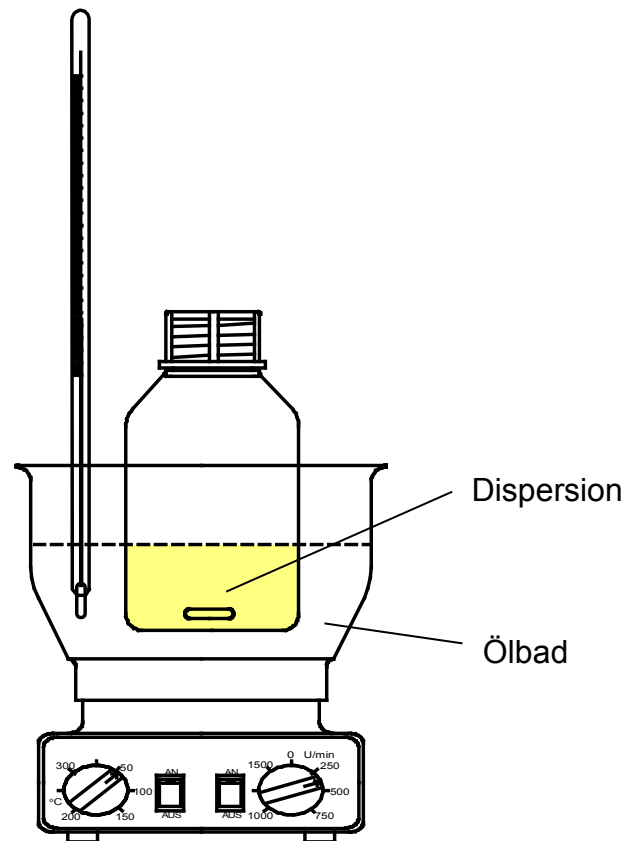


Abbildung 4.3: Abgewandelter Aufbau der Dispersionsmethode zur Darstellung von PbBiO_2Br -Nanopartikeln bei erhöhten Temperaturen und H_2O als Dispersionsmittel. Alle Edukte wurden zunächst 24 h bei Raumtemperatur dispergiert. Anschließend wurde die Dispersion bei unterschiedlichen Temperaturen unter Rühren erhitzt.

Daher verwendete man reines H_2O , welches zwar geringeres koordinatives Potential aufweist als EG, dafür aber nicht oxidiert wird, als Dispersionsmittel für die Darstellung von photokatalytisch wirksamen PbBiO_2Br -Nanopartikeln. Dabei wurde bei einer Reaktionstemperatur von $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$ analog zu den Synthesen in EG-Dispersionen verfahren. Bei Temperaturen $T > 100\text{ }^\circ\text{C}$ wurde die Apparatur aus Sicherheitsgründen mit einer zusätzlichen Schutzscheibe versehen und der Rundkolben durch eine für die Autoklavierung geeignete, fest verschraubbare Glasflasche ersetzt (Abbildung 4.3). Dadurch konnte dem zu erwartenden Dampfdruck von H_2O (Abbildung 4.2) entgegengewirkt und die Reaktionen bei der gewünschten Temperatur durchgeführt werden. Alle anderen Schritte wurden wie oben beschrieben durchgeführt.

4.3 Präzipitationsmethode

Eine weitere Möglichkeit, PbBiO_2Br -Nanopartikel herzustellen, wurde mit Hilfe der Präzipitationsmethode gefunden. Prinzipiell werden dabei zwei separate Lösungen hergestellt, welche üblicherweise stark alkalisch und stark sauer gehalten werden. Dabei wird das Lösungsverhalten der Edukte in alkalischen bzw. sauren Milieus geschickt kombiniert. Blei(II)-acetat Trihydrat löst sich sowohl in stark alkalischen Lösungen unter Bildung des $[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$ -Komplexes, als auch in sauren Lösungen als $\text{Pb}^{2+} \cdot x \text{H}_2\text{O}$. Bismut(III)-nitrat Pentahydrat bildet in neutralen bis alkalischen Lösungen schwer lösliche Bismut(III)-hydroxide, in sauren Lösungen ($\text{pH} < 3$) löst es sich vollständig unter Bildung von $[\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.^[160] Des Weiteren löst sich das Produkt PbBiO_2Br nicht in stark alkalischen, neutralen und leicht sauren Lösungen, jedoch ist es gut löslich in konzentrierten Säuren.

Für die Synthese von PbBiO_2Br -Nanopartikeln mittels Präzipitation wurde 3,79 g (0,1 mol) Blei(II)-acetat Trihydrat in 180 ml wässriger 2,5 molarer NaOH gelöst (Lösung A). Separat wurde eine zu Bleiacetat äquimolare Menge Bismut(III)-nitrat Pentahydrat (4,85 g, 0,1 mol) in 5 ml 47 %-iger HBr und 15 ml H_2O gelöst (Lösung B). Lösung A wurde in einen Dreihals-Rundkolben gegeben und unter starkem Rühren auf 80 °C erhitzt, Lösung B wurde in einen Tropftrichter mit Druckausgleich gegeben (Abbildung 4.4). Anschließend wurde über einen Zeitraum von 30 min Lösung B zu Lösung A getropft und anschließend für weitere 30 min unter Rühren erwärmt. Dabei entstand ein gelbes Präzipitat von PbBiO_2Br , welches sich nicht im noch stark alkalischen Lösungsmittel löste. Eventuell nicht reagiertes Bleiacetat verblieb in Lösung und konnte durch weitere Reinigung des Produkts entfernt werden.

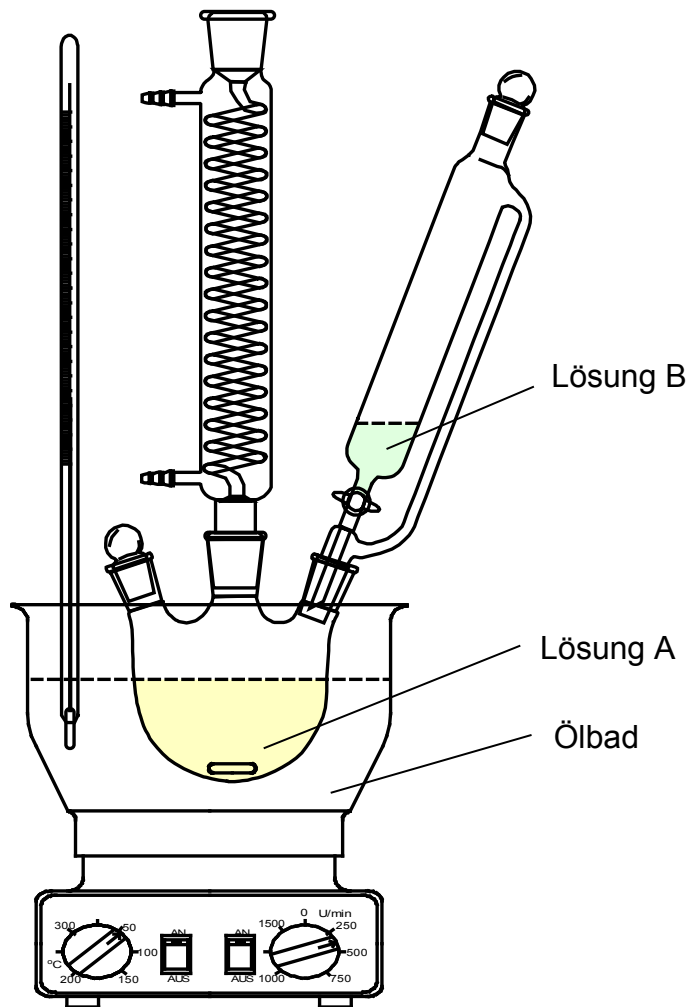


Abbildung 4.4: Schematischer Aufbau der Apparatur zur Darstellung von PbBiO_2Br -Nanopartikeln mit Hilfe der Präzipitationsmethode. Dabei wird eine stark alkalische Bleiacetat-Lösung (Lösung A) auf $80\text{ }^\circ\text{C}$ unter starkem Rühren erhitzt. In diese Lösung wird tropfenweise eine in 47 %-er HBr gelöste $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung (Lösung B) zugetropft. Dabei entstehen gelbe PbBiO_2Br -Nanopartikel, welche in alkalischen Lösungen präzipitieren. Eventuell nicht umgesetztes Bleiacetat bleibt in Lösung und wird während der Aufreinigung vom Produkt abgetrennt.

Anschließend wurde die gelbe Suspension in Zentrifugenröhrchen und bei 25000 min^{-1} für 15 min zentrifugiert. Die Nanopartikel setzten sich als gelber Niederschlag am Boden ab, die überstehende klare Lösung wurde verworfen. Im Anschluss wurden die Partikel in H_2O mittels Ultraschall redispersiert und erneut bei 25000 min^{-1} für 15 min zentrifugiert. Die überstehende klare Lösung wurde wieder verworfen. Dieser Vorgang wurde einmal wiederholt. Des Weiteren wurden die Partikel in Ethanol dispersiert und bei 6000 min^{-1} 90 min lang zentrifugiert. Das überstehende Ethanol wurde entfernt und die Partikel bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ im Trockenschrank für 72 h getrocknet. Die erhaltenen Pulver wurden im Anschluss weiter analysiert.

4.3.1 Präzipitationssynthesen unter Verwendung von Tensiden

Die zuvor erläuterte Vorgehensweise bei der Herstellung von PbBiO_2Br -Nanopartikeln mit Hilfe der Präzipitationsmethode wurde unter Verwendung von Tensiden, welche der Lösung A zugesetzt wurden, weiterentwickelt. Zum einen sollte damit das Wachstum der Nanopartikel kontrolliert, zum anderen die Stabilität der erhaltenen Photokatalysator-Dispersion beeinflusst werden. Dazu wurde auf den erfolgreichen Einsatz von PAS, wie er bereits in der Dispersionsmethode erfolgte, zurückgegriffen. Außerdem wurden in einigen Experimenten kationische Co-Tenside verschiedener Konzentrationen (0,03 mol/l, 0,06 mol/l und 0,09 mol/l) hinzugesetzt, um Größenkontrolle und Dispergierbarkeit weiter zu beeinflussen.

4.3.2 Präzipitationssynthesen mit verringerter Eduktkonzentration

Weiterhin wurde die Konzentration der Edukte drastisch gesenkt, um den Einfluss auf die Partikelgröße zu untersuchen. Hintergedanke dieses Schritts war, aufgrund der Verdünnung eine bessere Separation der entstehenden Nanopartikel zu erhalten und damit Agglomeration und Partikelwachstum besser kontrollieren zu können. Obige Versuche wurden unter den gleichen Bedingungen und Tensid-Konzentrationen wiederholt, jedoch wurden nur 10% des Startmaterials für die Synthese verwendet. Dazu wurden abweichend zu obiger Synthesevorschrift in Lösung A 379 mg (1 mmol) $\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in 180 ml 5 molarer NaOH gelöst, in Lösung B wurden 485 mg (1 mmol) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ in 5 ml 47 %-iger HBr und 15 ml H_2O gelöst.

4.3.3 Präzipitationssynthesen im Lösungsmittelgemisch H_2O / Dioctylether

Zur Stabilisierung von PbBiO_2Br -Nanopartikeln wurden die Partikel in einem Lösungsmittelgemisch aus H_2O und dem stark hydrophoben Dioctylether synthetisiert. Um den Verbrauch an Chemikalien zu verringern, wurde das gesamte Experiment im Vergleich zur ursprünglichen Synthesevorschrift um den Faktor 10 reduziert. Die in Kapitel 4.3 vorgestellte Versuchsvorschrift wurde so variiert, dass Lösung A nunmehr aus 8 ml 2,5 molarer NaOH und 10 ml Dioctylether in einen 50 ml Rundkolben vorgelegt wurden. In dieses Lösungsmittelgemisch wurden 379 mg (1 mmol) $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ gelöst. Lösung B wurde hergestellt, indem 485 mg $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ in 0,5 ml 47 %-iger HBr und 1,5 ml H_2O gelöst wurden. Aufgrund der

geringen Menge wurde Lösung B mit Hilfe einer Spritze über ein Septum in die auf 80 °C erhitzte Lösung innerhalb von 30 min zugegeben und anschließend für weitere 30 min erwärmt.

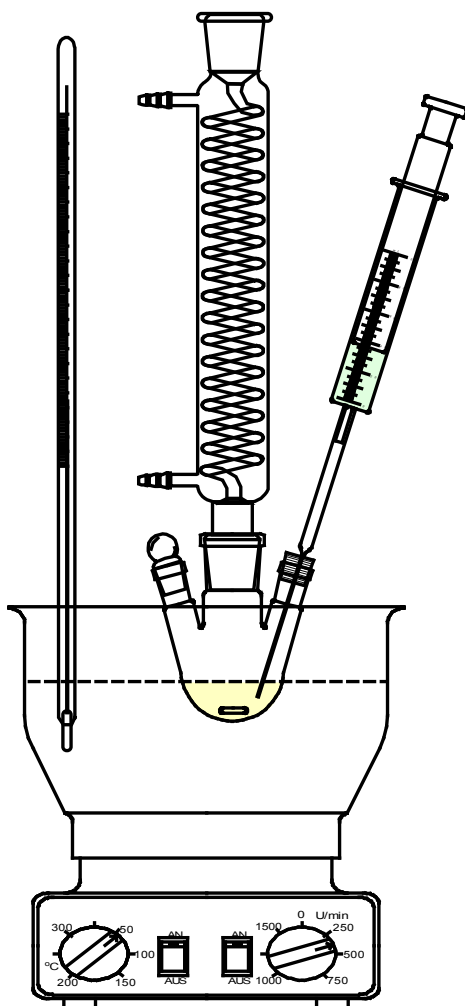


Abbildung 4.5: Abgewandelter Versuchsaufbau, um PbBiO_2Br -Nanopartikel in einer Lösungsmittelmischung aus Dioctylether und H_2O herzustellen. Die Modifikationen sind auf den geringeren Materialeinsatz zurückzuführen.

Eine weitere Aufreinigung der Partikel konnte nicht durchgeführt werden. Die Zentrifugation führte zu keiner stabilen Trennung der Nanopartikel von der Lösungsmittelphase. Daher entfernte man die wässrige Phase und die organische Phase mit einer Pipette, versetzte mit H_2O und wiederholte die Prozedur einmal. Die partikelhaltige Phase hatte eine gelartige Konsistenz, die auch nach der Reinigung weiter Bestand hatte.

4.4 Probenvorbereitung und verwendete Analysemethoden

Je nach Analysetechnik wurden die Proben auf unterschiedliche Weise weiter behandelt. Es wurde darauf geachtet, dass eine übermäßige mechanische oder thermische Belastung vermieden wurde.

4.4.1 XRD Analyse

Alle Proben wurden mit Hilfe von Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert. Die getrockneten Pulverproben wurden dazu mit einem STOE STADI P Pulverdiffraktometer (Stoe & Cie GmbH) in Transmissionsgeometrie (Cu K α 1 Strahlung, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$, Ge-Einkristall Monochromator) vermessen. Die Spannung der Röntgenröhre betrug 40 kV bei 40 mA. Die Diffraktogramme wurden mit einem positionssensitiven Detektor (Scanbereich $8^\circ < 2\theta < 90^\circ$) bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Daten wurden anschließend mit WinXPOW 1.08 ausgewertet.

Trockene Nanopartikelproben wurden nicht, wie allgemein üblich, mittels eines Mörsers homogenisiert, sondern lediglich durch kräftiges Schütteln der Partikel im Präparateglas gepulvert. Dies sollte mechanischen Einflüssen auf die Proben vorbeugen.

Die Daten wurden mit dem Patternfitting Programm „FIT“, welches im Programmpaket WinXPOW enthalten ist, bearbeitet. Die Reflexe wurden als Pseudo-Voigt-Funktionen behandelt. Die Größenbestimmung aus den erhaltenen XRD-Diffraktogrammen wurde mit dem Programm „SIZE“ durchgeführt. Aufgrund der teilweise niedrigen Diffraktogrammqualität wurde für die Berechnung auf die automatische Dekonvolution verzichtet und stattdessen die Halbwertsbreite verwendet. Aus gleichem Grund wurde die Größenbestimmung auf die Reflexe (103) und (110) beschränkt, da diese in allen Diffraktogrammen gut identifiziert werden konnten.

Des Weiteren wird das Aspektverhältnis aus den berechneten Größen angegeben. Dies erhält man, wenn die Partikelgröße in c-Achse in Relation zur Partikelgröße in a/b-Achse gesetzt wird.

$$\text{Aspektverhältnis} = \frac{\text{Partikelgröße } c\text{-Achse}}{\text{Partikelgröße } a/b\text{-Achse}}$$

4.4.2 UV-Vis DRS-Messungen

Für die Bestimmung der optischen Bandlücke wurde ein Omega 20 UV-Vis Photometer (Bruins Instruments) mit Ulbricht-Kugel verwendet. Das Reflexionsverhalten der Proben wurde im Bereich $380 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$ untersucht. Als Referenz diente reines BaSO_4 . 100 mg trockene Probe wurden mit 300 mg BaSO_4 homogenisiert. Eine Messung bestand aus fünf Einzelmessungen, um den experimentellen Fehler durch das Messgerät zu minimieren und um eine bessere Statistik im Vergleich zu Einfachmessungen zu erhalten. Mit Hilfe der geräteeigenen Software wurden die Reflexionsspektren unter Verwendung der Kubelka-Munk-Transformation in Absorptionsspektren transformiert. Diese wurde anschließend in die modifizierte Kubelka-Munk-Funktion umgerechnet und gegen die Photonenenergie E aufgetragen. Die Bestimmung der optischen Bandlücke erfolgte nach dem unter Kapitel 3.2.2 beschriebenen Formalismus.

4.4.3 FT-IR Messungen

Für die Aufnahme von IR Spektren wurde ein Varian 670-IR FT-IR (Agilent Technologies) Spektrometer verwendet. Die Spektren wurden mit einem GladiATR[®] Probenkopf (Pike Technologies) im Spektralbereich zwischen 4000 cm^{-1} und 400 cm^{-1} aufgenommen. Die trockenen Pulver wurden direkt auf den ATR-Kristall gegeben. Für ein besseres Signal-zu-Rauschen-Verhältnis wurde jede Probe 100mal gemessen.

4.4.4 TEM-Aufnahmen

Für die Anfertigung der TEM-Aufnahmen wurde eine Dispersion der Partikel in Aceton ($\beta = 0,2 \text{ mg/ml}$) hergestellt. Um die Partikel besser zu dispergieren, wurde jede Probe für 15 min mit Ultraschall behandelt. Anschließend wurde ein Tropfen entnommen und auf ein mit Graphit beschichtetes Cu-Netz mit 200 Mesh (Plano, Wetzlar) gegeben. Nachdem das Dispersionsmittel verdampfte, wurden die Proben mit einem FEI CM 12 Transmissionselektronenmikroskop (FEI Eindhoven) bei einer Beschleunigungsspannung von 120 kV vermessen.

4.4.5 REM-Aufnahmen

Die Morphologie von PbBiO_2Br Bulkpartikeln wurde mit einem Zeiss DSM 950 Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht. Die Beschleunigungsspannung betrug 15 kV, als Abstand zur Probe wurden 7 mm gewählt. Um die elektrische Leitfähigkeit der untersuchten Substanz zu gewährleisten, wurde jede Probe mit Gold beschichtet.

4.4.6 Photokatalytische Testreaktion

Um die Proben hinsichtlich ihrer photokatalytischen Eigenschaften zu untersuchen, wurden die Partikel der Zersetzung von Methylenblau (*MB*) mittels Photokatalyse eingesetzt (Abbildung 4.6). Die Prozedur basiert auf Vorgaben der ISO 10678.^[161]

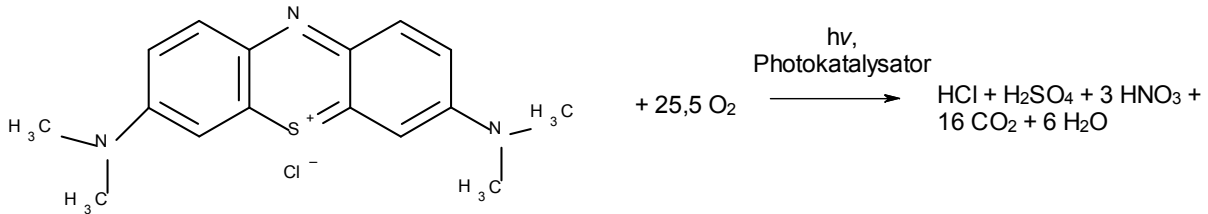


Abbildung 4.6: Photokatalytische Abbaureaktion von *MB*. Die Energie des Lichtes muss dabei größer als die optische Bandlücke des Katalysators sein.

Wesentliche Veränderungen mussten beim Messzellendesign getroffen werden, da sich die in ISO 10678 beschriebene Verfahrensweise nicht für die Charakterisierung von PbBiO₂Br-Nanopartikeln eignete.

Im Allgemeinen wurde wie folgt vorgegangen: Der Katalysator ($\beta(\text{Kat}) = 1 \text{ g/l}$) wurde in wässriger *MB*-Lösung ($\beta(\text{MB}) = 10 \text{ mg/l}$) dispergiert und unter ständigem Rühren mit 2 LED-Arrays ($\lambda = 400 \text{ nm}$, je 3 Watt) bestrahlt. Die Verwendung der LEDs anstelle einer ansonsten üblichen Xe- Bogenlampe stellt ferner sicher, dass *MB* nicht aufgrund von UV-Strahlung abgebaut wird, die bei diesen traditionellen Lichtquellen emittiert wird. Um die Abwärme der LED-Arrays abzuführen, wurde die Messzelle mit einem Lüfter belüftet (Abbildung 4.7). Dabei konnte eine konstante Betriebstemperatur von $25 \text{ }^\circ\text{C}$ aufrechterhalten werden. Zu bestimmten Zeitintervallen wurde eine Probe aus dem System entnommen. Dies erfolgte während des laufenden Betriebs mit Hilfe einer Spritze, wodurch 3 ml Dispersion pro Messung aus dem System geschleust wurden. Während dieses Vorgangs mussten kurzzeitig der Lüfter und die Glasabdeckung, die als Spritzschutz diente, entfernt werden.

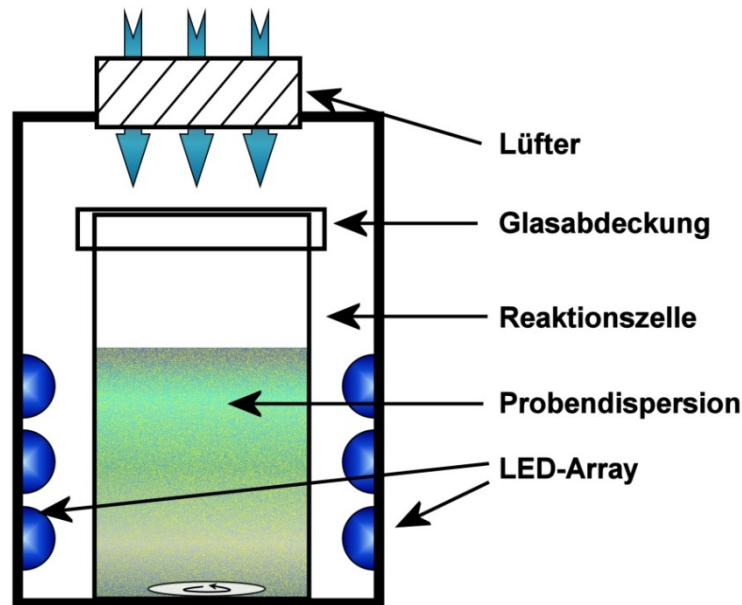


Abbildung 4.7: Schematische Darstellung der verwendeten Apparatur für die Durchführung des photokatalytischen Abbaus von MB. Zur Probenentnahme wurden die Glasabdeckung und der Lüfter entfernt.

Die Dispersion wurde bei 25000 min^{-1} für 15 min zentrifugiert und anschließend die Absorbanz der überstehenden Lösung mit einem Omega 20 UV-Vis Photometer (Bruins Instruments) mit Küvetten-Aufsatz bestimmt. Die Transmission der Proben wurde im Bereich $380 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$ gemessen, wobei eine Kumulation aus fünf Messungen durchgeführt wurde.

Anschließend wurde die Absorbanz bei $\lambda = 664 \text{ nm}$ ($A_{664\text{nm}}(t)$) für die Bestimmung von noch vorhandenem MB ($\beta_{\text{MB}}(t)$) relativ zur Ausgangsmenge verwendet:

$$\beta_{\text{MB}}(t) = \frac{A_{664\text{nm}}(t)}{A_{664\text{nm}}(t=0)} = \frac{I}{I_0} \quad (3.24)$$

Das Verhältnis I/I_0 ist somit ein Maß für noch nicht abgebautes MB, sofern der Farbstoff nicht an der Oberfläche der Partikel adsorbiert.

Da diese Adsorption besonders bei den untersuchten Nanopartikeln auftrat, wurde zu jeder Probe nach der Entnahme 0,2 ml HCl (37%) hinzugegeben, wodurch die PbBiO_2Br -Nanopartikel aufgelöst wurden.

4.5 Verwendete Chemikalien

In der vorliegenden Arbeit wurden die in nachfolgender Tabelle zusammengefassten Chemikalien ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Tabelle 4.1: Verwendete Chemikalien für die Synthesen von PbBiO₂Br Bulk- und Nanopartikeln.

| Substanz | Chemische Formel | Molmasse/ (g/mol) | Hersteller | Reinheit |
|-----------------------------------|--|----------------------|---------------|--------------|
| Blei(II)-oxid | PbO | 223,20 | Sigma-Aldrich | > 99 % |
| Bismut(III)-oxid | Bi ₂ O ₃ | 465,96 | ChemPur | > 99 % |
| Bismut(III)-bromid | BiBr ₃ | 448,69 | Alfa Aesar | 99 % |
| Bismut(III)-subnitrat | Bi ₅ O(OH) ₉ (NO ₃) ₄ | 1461,99 | Merck | > 99 % |
| Blei(II)-acetat Trihydrat | Pb(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ •3 H ₂ O | 379,33 | Sigma-Aldrich | > 99 % |
| Natriumbromid | NaBr | 102,89 | Merck | 99 % |
| Ethylenglycol | C ₂ H ₆ O ₂ | 62,07 | Merck | > 99 % |
| Bismut(III)-nitrat Pentahydrat | Bi(NO ₃) ₃ •5 H ₂ O | 485,07 | ChemPur | > 98 % |
| Bromwasserstoff-säure (47%) | HBr | 80,91 | Merck | > 99 % |
| Natriumhydroxid | NaOH | 40,00 | Merck | > 99 % |
| Natrium Polyacrylat | (C ₃ H ₃ NaO ₂) _n | ~5100 | Sigma-Aldrich | keine Angabe |
| Dodecyltrimethyl-ammoniumbromid | C ₁₅ H ₃₄ NBr | 308,34 | Sigma-Aldrich | > 98 % |
| Myristyltrimethyl-ammoniumbromid | C ₁₇ H ₃₈ NBr | 336,39 | Sigma-Aldrich | > 99 % |
| Cetyltrimethyl-ammoniumbromid | C ₁₉ H ₄₂ NBr | 364,45 | Sigma-Aldrich | > 99 % |
| Trimethyloctadecyl-ammoniumbromid | C ₂₁ H ₄₆ NBr | 392,50 | Sigma-Aldrich | 98 % |
| Diocylether | (C ₈ H ₁₅) ₂ O | 242,44 | Sigma-Aldrich | 99 % |
| Methylenblau | [C ₁₆ H ₁₈ N ₃ S]Cl | 319,86 | Sigma-Aldrich | > 99 % |

5 Ergebnisse und Diskussion

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit den Ergebnissen der durchgeführten Messungen. Die Deklaration der Proben ist im Anhang ab Seite 164 ff tabellarisch zusammengefasst.

5.1 Bulkreferenzmaterial

Basierend auf den Forschungsarbeiten von Pohla^[41] wurde ein Bulkreferenzmaterial von PbBiO_2Br (**R**) hergestellt. Mit Hilfe von Pulverdiffraktometrie wurde die Phasenreinheit bestätigt. Weiterhin konnte aufgrund der geringen Halbwertsbreiten ($\text{FWHM} < 0,15^\circ$) der beobachteten Reflexe davon ausgegangen werden, dass keine Nanopartikelbildung stattfand (Abbildung 5.1). Die Indizierung mit dem Least-Square-Verfahren konnte allen Reflexen eine Netzebene zuordnen (Details siehe Anhang, S. 168). Die gefundenen Gitterkonstanten $a = 3,98765(9) \text{ \AA}$ und $c = 12,7818(4) \text{ \AA}$ stimmen sehr gut mit den in der Literatur angegebenen Werten^[115] überein.

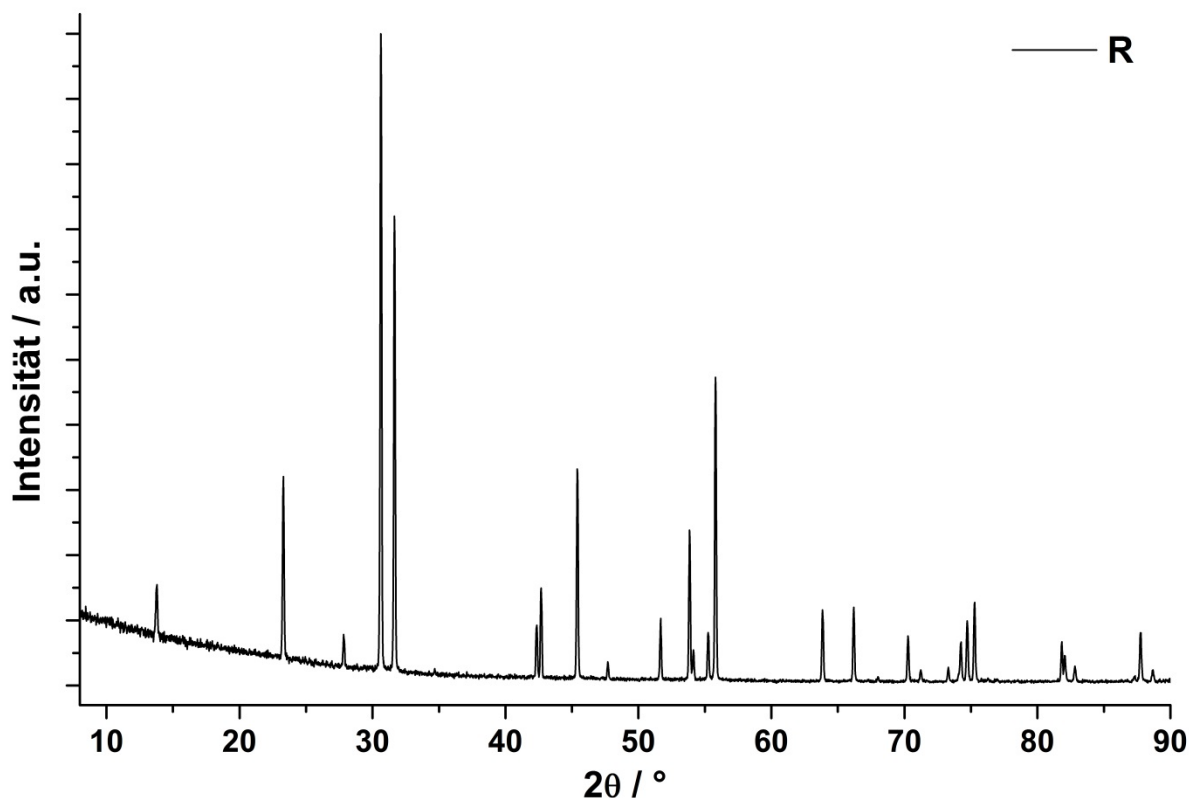


Abbildung 5.1: Pulverdiffraktogramm von PbBiO_2Br Referenzmaterial. Das Diffraktogramm zeigt keine Fremdreflexe und weist durchgehend Peaks mit Halbwertsbreiten $< 0,15^\circ$ auf, was auf relativ große Kristallite schließen lässt. Alle Reflexe konnten indiziert werden.

Die optische Bandlücke dieser Verbindung wurde mit der in Kapitel 3.2 beschriebenen Methode bestimmt und betrug 2,36(2) eV (= 525(5) nm).

Die Bestimmung der spezifische Oberfläche des Bulkmaterials mit Hilfe der BET-Methode, wie sie in Kapitel 3.4 beschrieben wurde, ergab einen Wert von 0,17(3) m²/g. Weiterhin wurden Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen des Bulk-Materials angefertigt (Abbildung 5.2). Man erkennt die plättchenartige Morphologie der PbBiO₂Br-Partikel, die eine Größe von einigen µm aufweisen. Mehrere Plättchen schließen sich des Weiteren zu größeren Aggregaten zusammen und lassen die Partikel eckig erscheinen.

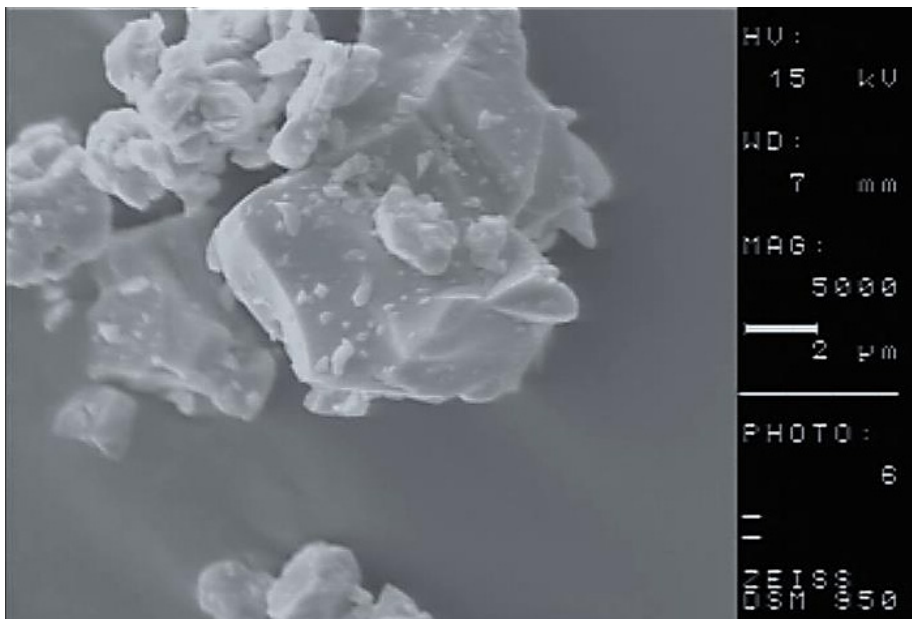


Abbildung 5.2: Rasterelektronenmikroskopaufnahme von PbBiO₂Br Bulkpartikeln. Die Partikel zeigen eine Größe von einigen µm und lassen eine plättchenartige Form erkennen. Diese bilden größere Aggregate.

Aus der Literatur ist bekannt, dass PbBiO₂Br-Bulkpartikel erfolgreich für den Abbau von *MB* verwendet werden können.^[42] Um ein geeignetes Referenzexperiment für die photokatalytische Aktivität unter den gewählten Laborbedingungen zu erhalten, wurde die photokatalytische Zersetzung mit Hilfe von PbBiO₂Br-Bulkpartikeln (Ansatz **R**) über einen Zeitraum von 12 h untersucht (Abbildung 5.3).

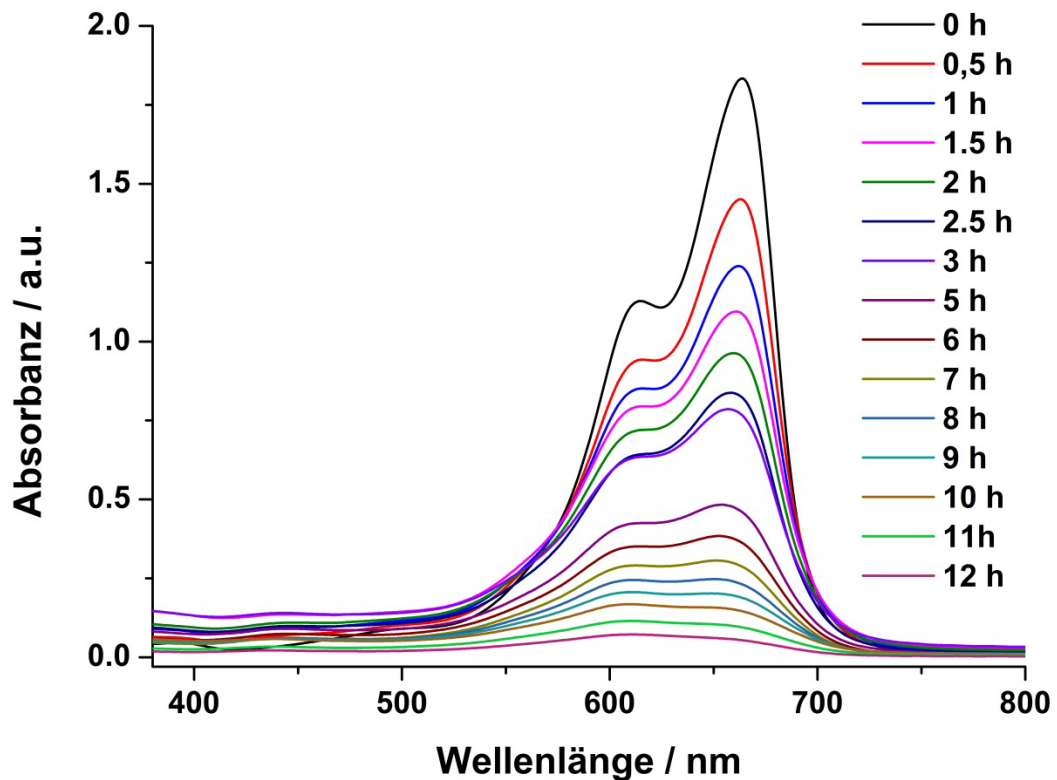


Abbildung 5.3: UV-Vis Absorptionsspektren von *MB* während des photokatalytischen Abbaus, aufgenommen über einem Zeitraum von 12 h. Jede Probe wurde nach der Entnahme unter Lichtausschluss zentrifugiert und anschließend gemessen.

Das Maximum der Absorbanz blieb während der gesamten Reaktion bei 664 nm, was auf einen restlosen Abbau von *MB* ohne detektierbare Zwischenstufen schließen lässt.^[162] Aus den UV-Vis-Spektren wurden anschließend die Absorbanz-Werte bei 664 nm verwendet und, wie in Kapitel 4.4.6 beschrieben, aufgetragen (Abbildung 5.4). Um die beobachtete Absorbanzänderung zweifelsfrei auf die photokatalytische Reaktion von PbBiO_2Br zurückzuführen, wurden bei dieser Versuchsreihe zwei Kontrollexperimente durchgeführt. Zum einen belichtete man *MB* ohne Photokatalysator unter ansonsten identischen Bedingungen. Dabei zeigte sich ein vernachlässigbar geringer Abbau des Farbstoffes aufgrund der Bestrahlung (Abbildung 5.4, Details: Abbildung A 16).

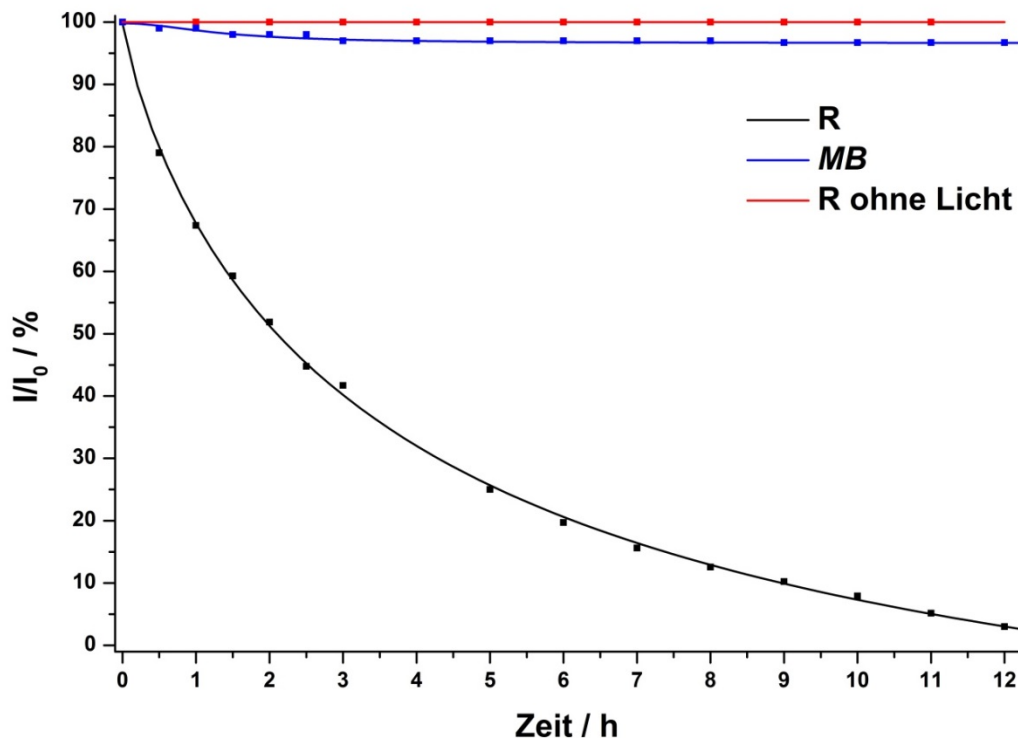


Abbildung 5.4: Zeitlicher Verlauf der *MB*-Konzentration. Messreihe **R** stellt die Verwendung von PbBiO_2Br -Bulkmaterial als Photokatalysator dar. Wurde *MB* ohne Photokatalysator unter ansonsten identischen Bedingungen mit Licht bestrahlt, zeigte sich nur ein vernachlässigbar geringer Abbau des Farbstoffes. Die Zugabe des Photokatalysators ohne Bestrahlung ergab ebenfalls keinen Abbau von *MB*.

Weiterhin wurde Ansatz **R** ohne Bestrahlung vermessen. Dabei konnte keine Änderung der Absorbanz festgestellt werden. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass bei dieser Messung keine Adsorbanzeffekte berücksichtigt wurden. Bei Bulk-Partikeln betrug die adsorptionsbedingte Absorbanzminderung unter 5 %, was eine vernachlässigbare Verminderung darstellt. Aufgrund des größeren Oberflächen-zu-Volumenverhältnisses kann diese jedoch bei Nanopartikeln durchaus größeren Einfluss aufweisen und wurde daher vor jedem Experiment separat bestimmt. Eine weitere Konsequenz dieser Beobachtung war, dass jede photokatalytische Messung vor dem Einschalten der Lichtquelle 30 min ohne Licht gerührt wurde.

Die Auswertung der zeitlichen Änderung der Absorbanz ergab, dass PbBiO_2Br -Bulkpartikel die Lösung innerhalb von 12 h entfärben. Die Absorbanzkurve zeigt dabei einen exponentiellen Verlauf. Die Partikel blieben dabei in Dispersion und konnten nach erfolgter Reaktion durch Zentrifugation wiedergewonnen werden. Das Diffraktogramm, das im Anschluss an die Photokatalysereaktion vom

wiedergewonnenen PbBiO_2Br aufgenommen wurde, zeigte keine merklichen Veränderungen der Partikel (Abbildung 5.5).

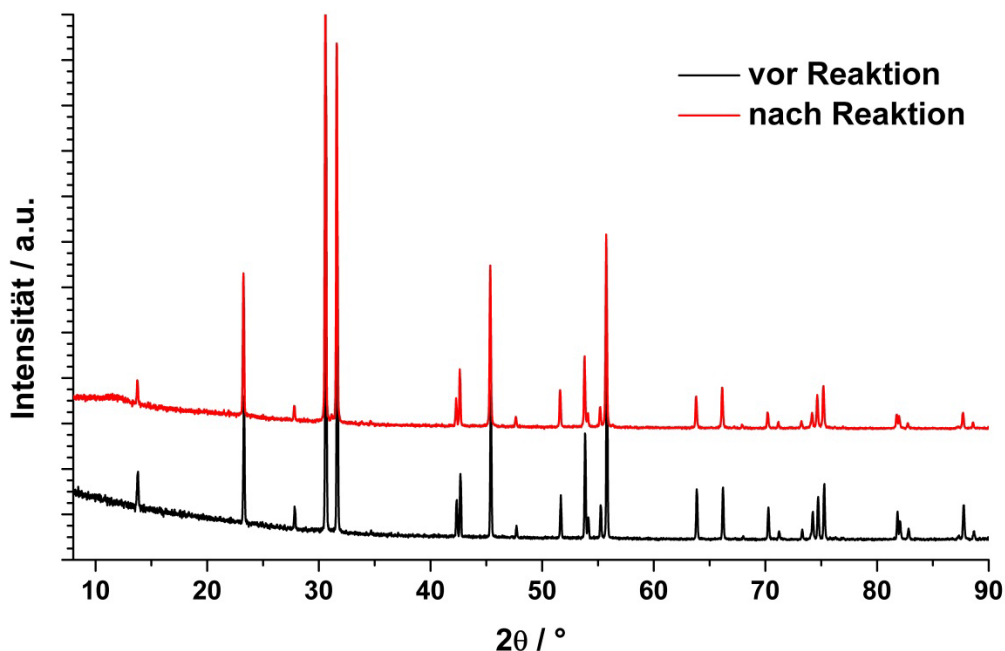


Abbildung 5.5: Pulverdiffraktogramme von PbBiO_2Br -Bulkpartikeln vor und nach dem Einsatz als Photokatalysator zum Abbau von *MB*. Die Diffraktogramme der beiden Proben sind identisch.

Des Weiteren dispergierte man Bulk-Partikel in EG in einem luftdicht verschraubbaren Zentrifugenglas. Die Dispersion zeigte eine Schwarzfärbung nach einer 24-stündigen Bestrahlung mit Licht. Anschließend wurde die Dispersion geschüttelt, wodurch die Partikel mit Luftsauerstoff in Kontakt gebracht wurden. Man beobachtete eine rasche Farbänderung von schwarz nach gelb. Anschließend belichtete man die Dispersion für 120 h, wodurch die Partikel erneut schwarz wurden.

Als Kontrollexperiment wurde $\text{Bi}_5\text{O}(\text{OH})_9(\text{NO}_3)_4$ in EG, sowie eine Mischung von $\text{Bi}_5\text{O}(\text{OH})_9(\text{NO}_3)_4$, $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ und NaBr im stöchiometrischen Verhältnis von 1:5:5 in EG, wie sie auch zur Synthese von PbBiO_2Br -Nanopartikeln verwendet wurde, belichtet. In beiden Fällen beobachtete man keine Farbänderung der Dispersionen.

Dies ist nicht weiter verwunderlich, wenn man die optische Bandlücke von $\text{Bi}_5\text{O}(\text{OH})_9(\text{NO}_3)_4$ betrachtet. Diese liegt im UV-Bereich ($> 3,2 \text{ eV}$), wodurch keine Elektronen von Licht geringerer Energie ins Leitungsband angehoben werden. Dadurch findet kein Elektronentransfer zu bzw. von EG statt. Somit wird Bi^{3+} nicht zu Bi^0 reduziert und eine Schwarzfärbung der Dispersion bleibt aus.

5.2 EG vermittelte Hochtemperatursynthese von PbBiO_2Br

Vor der Synthese von Nanopartikeln musste zunächst geklärt werden, ob sich PbBiO_2Br ausschließlich nach der von Pohla beschriebenen Methode herstellen lässt, oder ob auch andere Chemikalien und Präparationsmethoden in Frage kommen. Dazu dispergierte man, wie oben beschrieben, $\text{Bi}_5\text{O}(\text{OH})_9(\text{NO}_3)_4$, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ und NaBr in EG. Die Dispersion wurde anschließend bei 400°C im offenen Tiegel erhitzt. Die XRD Analyse zeigt, dass nach 24 h Reaktionszeit PbBiO_2Br gebildet wurde (Abbildung 5.6, **VP-1**). Allerdings kann ein beträchtlicher Anteil der Edukte im Produkt wiedergefunden werden. Dieser wird mit zunehmender Reaktionszeit geringer, aber auch nach 120 h (**VP-2**) werden im Produkt noch Eduktreste sowie Nebenphasen verschiedener Blei(II)-oxidbromide gefunden.

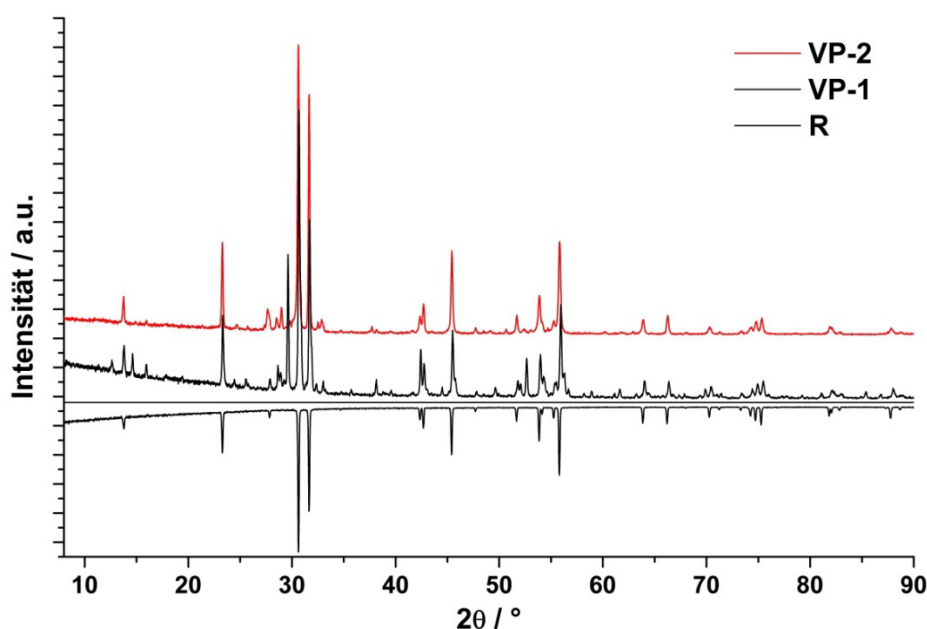


Abbildung 5.6: Diffraktogramme der Experimente **VP-1** und **VP-2**. Nach 24 h bzw. 120 h Reaktionszeit wurde PbBiO_2Br gebildet, jedoch weisen beide Diagramme Eduktreflexe und Nebenphasen auf. Mit negativer Intensität wurde das Diffraktogramm von **R** zur besseren Orientierung aufgetragen.

Diese Vorexperimente zeigen, dass PbBiO_2Br nicht nur aus PbO , Bi_2O_3 und BiBr_3 gebildet wird. Es ist möglich, diesen Halbleiter im offenen System aus anderen Edukten herzustellen. Eine weitere Charakterisierung der auf diese Weise erhaltenen Partikel, wie etwa photokatalytische Tests und DRS-Messungen, fand nicht statt, da die auf diese Weise erhaltenen Pulver nicht phasenrein waren. Die scharfen Reflexe der Pulverdiffraktogramme zeigen außerdem, dass mit dieser Methode keine Nanopartikel synthetisiert wurden.

5.3 Dispersionsmethode

Ausgehend von den Untersuchungen von Zhang und Mitarbeitern, die eine One-pot-Synthese von BiOBr-Nanopartikeln mittels EG vorstellten,^[36] wurde dieses Konzept auf die Synthese von PbBiO₂Br angewandt. Die Voruntersuchungen bei 400 °C bestätigten die Möglichkeit, den Halbleiter mit Hilfe anderer Edukte als bei Pohla^[41] beschrieben zu synthetisieren. EG sollte auch bei dieser Syntheseroute zweierlei Funktion aufweisen. Zum Einen sollte es aufgrund des relativ niedrigen Dampfdruckes auch bei relativ hohen Temperaturen als Dispersionsmittel dienen. Zum Anderen ermöglichen seine beiden OH-Gruppen eine Begrenzung des Kristallwachstums, was zur erfolgreichen Synthese von Nanopartikeln benötigt wird.^[36]

Da in der Literatur die Darstellung von PbBiO₂Br bisher nur mit Hilfe der klassischen Festkörpersynthese bekannt ist, mussten zunächst grundlegende Parameter, wie Reaktionszeit und Reaktionstemperatur, evaluiert werden.

5.3.1 Synthesen in EG-Dispersionen

Zunächst erfolgte die Ermittlung der optimalen Synthesezeit. Eine zu kurze Reaktionszeit wirkt sich dabei nachteilig auf die Produktreinheit aus, eine zu lange Synthesezeit bedingt größere Nanopartikel. Daher ist dieser Parameter essentiell für die Herstellung von PbBiO₂Br-Nanopartikeln.

Wie oben bereits erwähnt, eignet sich EG bestens als Dispersionsmittel bei erhöhten Temperaturen unterhalb seines Zersetzungspunktes. Es wurden für die Synthese zunächst zwei Temperaturen (120 °C und 140 °C) und drei Reaktionszeiten (24 h, 72 h und 120 h) gewählt (Tabelle A 2). Dabei boten die Experimente von Zhang eine wertvolle Orientierungshilfe, wobei die Versuchsparameter leicht abgewandelt werden mussten.^[36]

Die pulverdiffraktometrische Analyse der erhaltenen gelben Partikel ergab, dass sich PbBiO₂Br-Nanopartikel in allen drei Experimenten phasenrein bildeten (Abbildung 5.7). Die oben bei den Vorproben beschriebenen Nebenphasen konnten nicht beobachtet werden. Die Indizierung der Peaks gestaltete sich als schwierig, da die Diffraktogramme breite Reflexe zeigen.

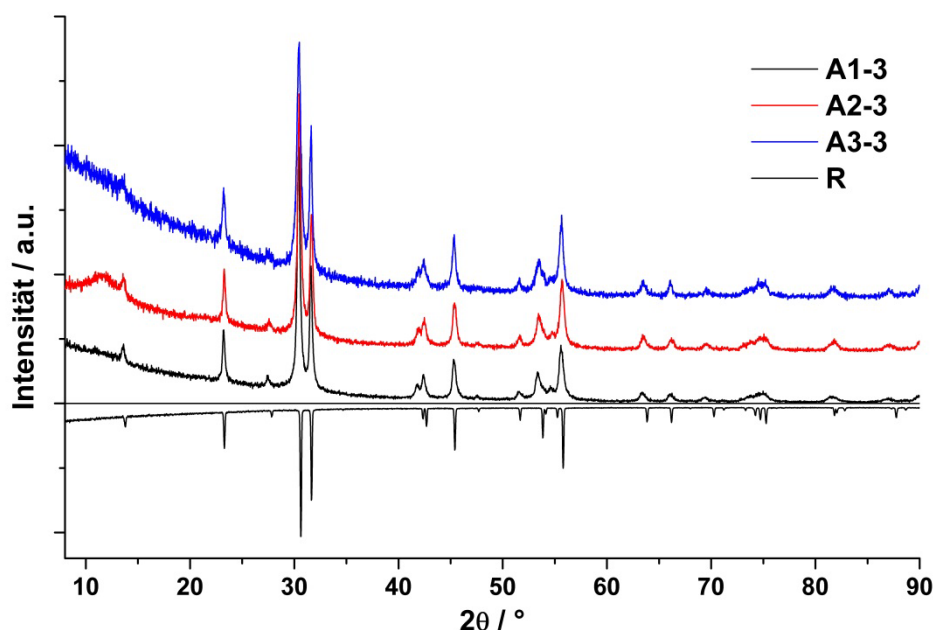


Abbildung 5.7: XRD Diagramm von Ansätzen unterschiedlicher Reaktionszeit bei einer Synthesetemperatur von 120 °C. Alle drei Ansätze ergaben nanoskalierte PbBiO_2Br Partikel ohne kristalline Nebenprodukte.

Betrachtet man die Halbwertsbreiten der einzelnen Reflexe, fällt auf, dass $hk0$ Reflexe signifikant schmaler sind als die übrigen Reflexe. Beispielsweise zeigt bei Ansatz **A1-3** der (110)-Reflex bei $2\theta = 31,602^\circ$ eine Halbwertsbreite von $0,283^\circ$, der benachbarte (103)-Reflex ($2\theta = 30,417^\circ$) eine Breite von $0,318^\circ$. Ein ähnlicher Befund wird auch bei der Betrachtung der Experimente **A2-3** und **A3-3** geliefert. Betrachtet man hingegen die Referenz **R**, findet man für den (110)-Reflex ($2\theta = 31,672^\circ$) eine FWHM von $0,115^\circ$ und für den (103)-Reflex ($2\theta = 30,650^\circ$) eine Breite von $0,116^\circ$. Dies ist ein Indiz für Partikel, die entlang der c -Achse ein sehr geringes Kristallwachstum aufweisen, dabei aber gleichzeitig entlang der a/b -Achsen im Wachstum weniger behindert werden.

Bei der Berechnung der Partikelgrößen mit Hilfe der Scherrer-Gleichung berücksichtigte man daher dieses stark anisotrope Wachstum. Auch sind die Reflexe der Nanopartikel im Vergleich zum Referenzmaterial leicht zu kleineren 2θ -Werten verschoben. Die aus den Peakpositionen berechneten Gitterkonstanten weichen daher von der Referenz ab (Tabelle 5.1). Diese Abweichung kann auf das Fehlen von Bromid-Ionen zwischen den $[\text{M}_2\text{O}_2]^+$ -Schichten zurückgeführt werden. Dadurch kommt es zu verstärkter Abstoßung der Metalloxid-Schichten, was in einer Vergrößerung der c -Gitterkonstante resultiert.

Tabelle 5.1: Aus den XRD-Daten berechnete Gitterkonstanten und Partikelgrößen von PbBiO₂Br-Nanopartikeln, die bei 120 °C Synthesetemperatur hergestellt wurden. Die Reaktionszeit betrug dabei 24 h (**A1-3**), 72 h (**A2-3**) und 120 h (**A3-3**). Experiment **R** stellt das Bulkreferenzmaterial dar.

| Experiment | Zellkonstante $a / \text{\AA}$ | Zellkonstante $c / \text{\AA}$ | Zellvolumen $V / \text{\AA}^3$ | Größe (103) / nm | Größe (110) / nm |
|-------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------|---------------------|
| A1-3 | 3,992(1) | 12,937(6) | 206,2(2) | 27(3) | 32(3) |
| A2-3 | 3,986(1) | 12,899(3) | 205,0(1) | 30(3) | 45(4) |
| A3-3 | 3,991(1) | 12,913(6) | 205,6(2) | 29(3) | 54(5) |
| R | 3,988(1) | 12,782(1) | 203,3(1) | - | - |

Des Weiteren zeigen die Nanopartikel nur einen geringen Einfluss der Reaktionsdauer auf die Länge der Partikel entlang der c -Achse. Diese ist bei allen Proben in etwa 30 nm. Betrachtet man hingegen die a/b -Richtung, zeigt sich, dass sich größere Partikel mit zunehmender Reaktionsdauer bilden (Tabelle 5.1). Dies weist auf eine effektive Wachstumsbegrenzung von EG in Richtung der c -Achse hin, wohingegen entlang a/b diese nur schwach bewerkstelligt wird.

Betrachtet man die Experimente **A1-4**, **A2-4** und **A3-4**, findet sich ein ähnliches Bild. Auch hier lieferte die XRD-Analyse als Ergebnis, dass Nanopartikel ohne erkennbare Nebenphasen entstanden sind (Abbildung 5.8). Die Halbwertsbreiten weisen ebenfalls das oben beschriebene Verhalten auf, was auf anisotrope, plättchenartige Nanopartikel schließen lässt.

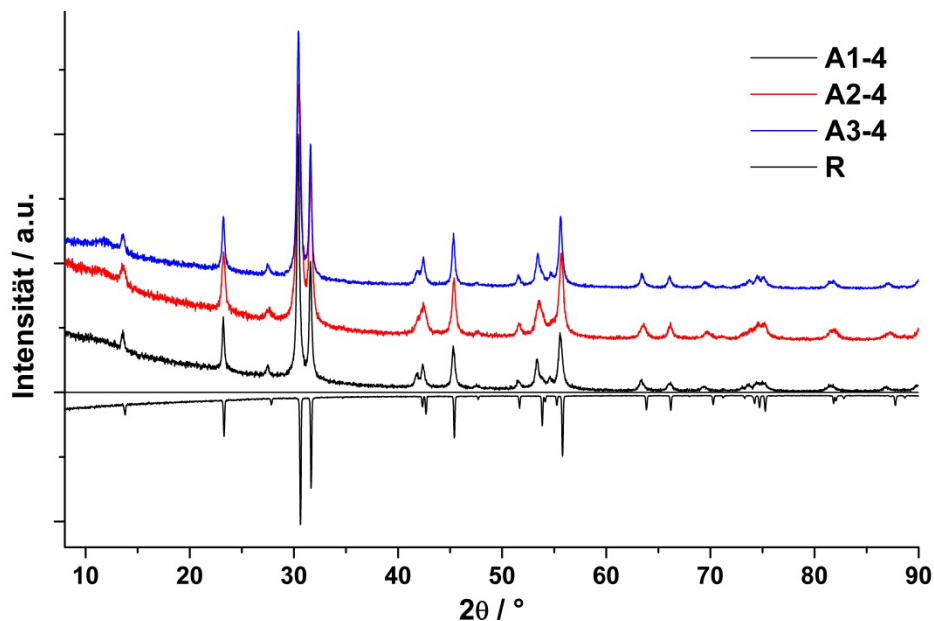


Abbildung 5.8: Pulverdiffraktogramm von Ansätzen synthetisiert bei 140 °C. Die Reaktionszeit wurde auch hier variiert (24 h, 72 h, 120 h), wobei bei allen Ansätzen PbBiO₂Br-Nanopartikel entstanden.

Weiterhin erhielt man auch hier mit zunehmender Reaktionszeit größere Partikel entlang der *a/b*-Richtung. Im Gegensatz zur vorherigen Versuchsreihe scheint jedoch EG bei geringen Reaktionszeiten das Partikelwachstum entlang der *c*-Achse effektiver zu begrenzen. Die Ansätze **A1-4** und **A2-4** weisen ähnliche Partikeldimensionen entlang *c* auf. Hingegen zeigt Ansatz **A3-4** im Vergleich mit den beiden anderen Proben signifikant dickere Plättchen (Tabelle 5.2).

Vergleicht man die Partikelgrößen aus beiden Synthesetemperaturen miteinander, stellt man fest, dass bei 120 °C synthetisierte Partikel bis 72 h Reaktionsdauer in etwa die gleichen Dimensionen aufweisen wie jene, die bei 140 °C synthetisiert wurden. Nach 120 h zeigen bei 140 °C synthetisierte Partikel, im Vergleich zu den bei 120 °C hergestellten, entlang der *a/b*-Richtung eine Größenzunahme von rund 10 nm (Tabelle 5.2).

Tabelle 5.2: Übersicht über die berechneten Zellkonstanten und die aus den Halbwertsbreiten der (103)- bzw. (110)-Reflexe erhaltenen Kristallitgrößen von PbBiO₂Br-Nanopartikeln. Die Versuche wurden bei 140°C und verschiedenen Reaktionszeiten durchgeführt. Experiment **R** stellt das Bulkreferenzmaterial dar.

| Experiment | Zellkonstante <i>a</i> / Å | Zellkonstante <i>c</i> / Å | Zellvolumen <i>V</i> / Å ³ | Größe (103) / nm | Größe (110) / nm |
|-------------|-------------------------------|-------------------------------|--|---------------------|---------------------|
| A1-4 | 3,993(1) | 12,939(4) | 206,3(1) | 29(3) | 32(3) |
| A2-4 | 3,991(1) | 12,931(6) | 205,9(2) | 32(3) | 47(5) |
| A3-4 | 3,992(1) | 12,912(4) | 205,8(1) | 43(4) | 63(5) |
| R | 3,988(1) | 12,782(1) | 203,3(1) | - | - |

Das Resultat dieser Untersuchungen ist somit, dass das Wachstum von PbBiO₂Br-Partikeln, welche bei 120 °C bzw. 140 °C mit der Dispersionsmethode synthetisiert werden, stark von der Reaktionszeit abhängt und nur zweitrangig vom gewählten Temperaturbereich.

Wie im Theorieteil erörtert (Kapitel 2.6), kann die Partikelgröße einen erheblichen Einfluss auf die optische Bandlücke zeigen. Daher wurden die erhaltenen gelben Pulverproben mittels DRS untersucht. Die dabei ermittelte Bandlücke der Ansätze **A1-3** und **A1-4** war identisch und betrug 2,60(2) eV (= 477(5) nm). Diese ist, verglichen mit der Referenz, um ca. 50 nm blauverschoben. Auch die anderen Ansätze dieser Versuchsreihe wiesen eine, wenn auch geringer ausgeprägte, Blauverschiebung der Absorption auf (Tabelle 5.3). Der aus diesen Untersuchungen

abgeleitete Trend bestätigt somit die zuvor durchgeführte Größenbestimmung mit Hilfe der Scherrer-Gleichung.

Tabelle 5.3: Übersicht über die experimentell bestimmten Bandlücken von PbBiO_2Br . Mit zunehmender Reaktionsdauer und –temperatur kann eine leichte Verringerung der optischen Bandlücke festgestellt werden. Alle Proben zeigen jedoch eine Blauverschiebung der Absorption um bis zu 50 nm.

| Experiment | Reaktionszeit / h | Reaktionstemperatur / °C | Aspektverhältnis | Bandlücke / nm | Bandlücke / eV |
|-------------|-------------------|--------------------------|------------------|----------------|----------------|
| A1-3 | 24 | 120 | 0,84 | 477(5) | 2,60(2) |
| A2-3 | 72 | 120 | 0,67 | 481(5) | 2,58(2) |
| A3-3 | 120 | 120 | 0,53 | 482(5) | 2,57(2) |
| A1-4 | 24 | 140 | 0,91 | 477(5) | 2,60(2) |
| A2-4 | 72 | 140 | 0,68 | 484(5) | 2,56(2) |
| A3-4 | 120 | 140 | 0,68 | 488(5) | 2,54(2) |
| R | - | - | - | 525(5) | 2,36(2) |

Es scheint, dass kurze Reaktionszeiten und niedrige Synthesetemperaturen erwartungsgemäß zu kleineren PbBiO_2Br -Nanopartikeln führen. Daher wurden obige Experimente bei einer Synthesetemperatur von 80 °C bzw. 100 °C wiederholt.

Es zeigte sich, dass bei einer Synthesetemperatur von 80 °C PbBiO_2Br -Partikel gebildet werden (Abbildung 5.24), diese jedoch bei einer Reaktionszeit von 24 h (**A1-1**) noch Edukt-Nebenphasen aufweisen. Somit war eine sinnvolle Gitterkonstantenbestimmung dieser Proben nicht möglich. Auch die Größenbestimmung mit Hilfe der Scherrer-Gleichung lieferte nur unzureichende Ergebnisse, da hier viele Reflexe überlagern und eine sinnvolle Dekonvolution in einzelne Peaks nicht möglich war (Abbildung 5.9). Bei längerer Reaktionszeit (72 h, **A2-1**, bzw. 120 h, **A3-1**) traten diese Probleme nicht auf, da die Diffraktogramme keine Fremdreflexe von Nebenphasen enthielten.

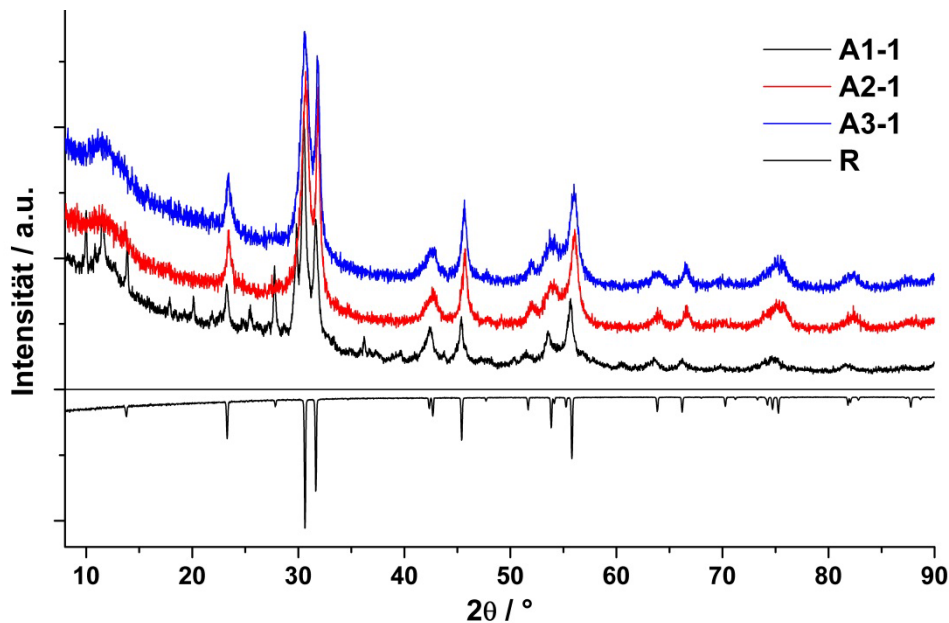


Abbildung 5.9: Pulverdiffraktogramme der erhaltenen Partikel bei einer Synthesetemperatur von 80 °C. Die Partikel wurden über einen Zeitraum von 24 h (**A1-1**), 72 h (**A2-1**) und 120 h (**A3-1**) synthetisiert.

Ein ähnliches Bild ergibt sich, wenn man die Diffraktogramme der Nanopartikel, die bei 100 °C für die Dauer von 24 h, 72 h und 120 h synthetisiert wurden, vergleicht. Auch hier zeigt das Diffraktogramm der Partikel nach 24 h noch Eduktreflexe, welche nach längerer Reaktionszeit nicht mehr vorhanden sind (Abbildung 5.10). Somit konnten auch die Reflexe von Ansatz **A1-2** nicht vernünftig indiziert und die Gitterkonstanten nicht bestimmt werden. Die Diffraktogramme der Ansätze **A2-2** und **A3-2** hingegen weisen auf phasenreine PbBiO_2Br -Nanopartikel hin. Die Indizierung dieser Proben zeigt zudem, dass die oben erwähnte Vergrößerung der c -Gitterkonstante bei 72 h Reaktionszeit in nur geringem Maße auftritt. Bei 120 h jedoch ist auch diese stark ausgeprägt.

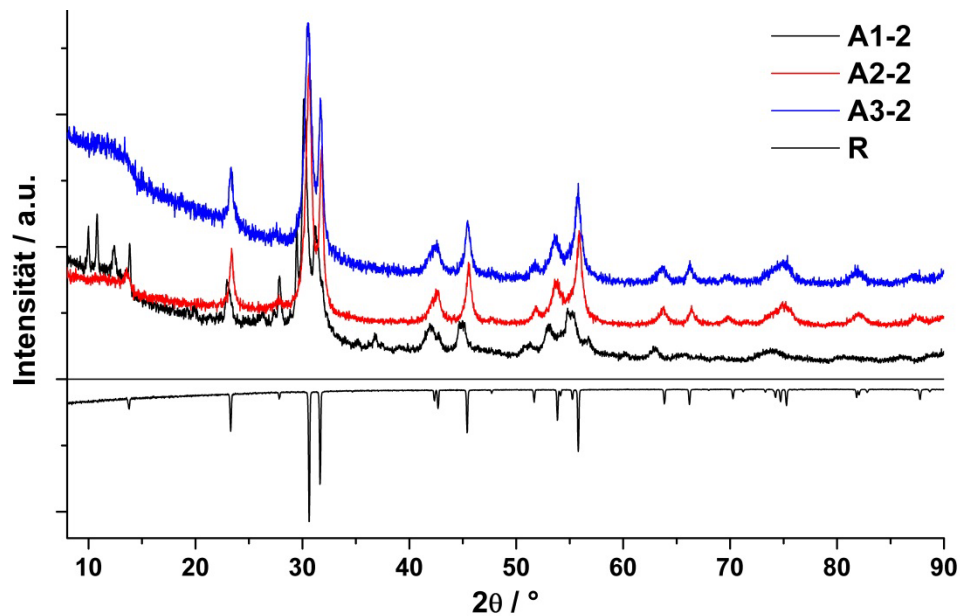


Abbildung 5.10: XRD-Aufnahmen der 100 °C-Synthesen in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. Nach einer Reaktionszeit von 24 h (**A1-2**) zeigt das Diffraktogramm noch Eduktreflexe, welche bei längerer Reaktionsdauer nicht mehr vorhanden sind (**A2-2** bzw. **A3-2**).

Die Größenbestimmung ergab, dass erwartungsgemäß bei den phasenreinen Proben PbBiO_2Br -Nanopartikel gefunden wurden, die eine geringere Größe aufweisen als Partikel, die bei höheren Synthesetemperaturen erhalten werden. Auch die bereits oben erwähnte Anisotropie der Partikel wird beobachtet (Tabelle 5.4). Dabei ergab sich, dass die Partikel mit zunehmender Reaktionszeit entlang der c -Achse wachsen.

Tabelle 5.4: Übersicht über die berechneten Partikelgrößen und Zellkonstanten der bei 80 °C bzw. 100 °C synthetisierten Partikel. Die Größenbestimmung der Ansätze **A1-1** und **A1-2** weichen stark vom erwarteten Trend ab und sind auf nicht phasenreine Syntheseprodukte zurückzuführen. Aus diesem Grund konnten die XRD-Daten auch nicht indiziert werden.

| Experiment | Zellkonstante $a / \text{\AA}$ | Zellkonstante $c / \text{\AA}$ | Zellvolumen $V / \text{\AA}^3$ | Größe (103) / nm | Größe (110) / nm |
|-------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------|---------------------|
| A1-1 | <i>nicht phasenrein</i> | | | - | - |
| A2-1 | 3,961(1) | 12,819(3) | 201,1(1) | 12(2) | 30(3) |
| A3-1 | 3,969(2) | 12,856(9) | 202,5(3) | 16(2) | 31(3) |
| A1-2 | <i>nicht phasenrein</i> | | | - | - |
| A2-2 | 3,980(1) | 12,867(3) | 203,8(1) | 17(2) | 35(4) |
| A3-2 | 3,985(1) | 12,889(6) | 204,7(2) | 17(2) | 38(4) |
| R | 3,988(1) | 12,782(1) | 203,3(1) | - | - |

Dennoch ist das allgemeine Partikelwachstum im Vergleich zu den Ansätzen mit höherer Synthesetemperatur (120 °C und 140 °C) stark gehemmt.

Auch die Bestimmung der optischen Bandlücke gestaltete sich bei den nicht phasenreinen Proben als schwierig. Es handelt sich somit um Gemische aus verschiedenen optisch anregbaren Verbindungen, die nicht voneinander getrennt werden konnten, ohne die Nanopartikel zu fusionieren. Daher bleiben die Proben **A1-1** und **A1-2** für weitere Betrachtungen unberücksichtigt.

Tabelle 5.5: Übersicht über die bestimmten Bandlücken der zeitabhängigen Reaktionen bei einer Synthesetemperatur von 80 °C bzw. 100 °C. Die Ansätze **A1-1** und **A1-2** stellen nicht phasenreine Gemische aus PbBiO₂Br und noch verbleibenden Edukten dar.

| Experiment | Reaktions-zeit / h | Reaktions-temperatur / °C | Aspekt-verhältnis | Bandlücke / nm | Bandlücke / eV |
|-------------|--------------------|---------------------------|-------------------|-------------------------|----------------|
| A1-1 | 24 | 80 | | <i>nicht phasenrein</i> | |
| A2-1 | 72 | 80 | 0,38 | 464(5) | 2,67(2) |
| A3-1 | 120 | 80 | 0,52 | 470(5) | 2,64(2) |
| A1-2 | 24 | 100 | | <i>nicht phasenrein</i> | |
| A2-2 | 72 | 100 | 0,52 | 470(5) | 2,64(2) |
| A3-2 | 120 | 100 | 0,45 | 470(5) | 2,64(2) |
| R | - | - | - | 525(5) | 2,36(2) |

Generell sind die Bandlücken bei diesen Ansätzen signifikant größer als die der Partikel, die bei 120 °C und 140 °C synthetisiert wurden. Betrachtet man Ansatz **A2-1**, zeigen die synthetisierten Nanopartikel eine Blauverschiebung der Absorbanz von 0,31 eV (\approx 60 nm) im Vergleich zur Referenz. In der betrachteten Versuchsreihe zeigen außerdem die Partikel aus den Ansätzen **A3-1**, **A2-2** und **A3-2** gleiche Bandlücken, was auf eine ähnliche Partikelgröße rückschließen lässt (Tabelle 5.5). Somit wird mit zunehmender Reaktionsdauer und Synthesetemperatur auch hier die Bandlücke geringer (Abbildung 5.11). Aufgrund des verringerten Partikelwachstums ist dieser Effekt jedoch weit weniger deutlich ausgeprägt als bei höheren Synthesetemperaturen.

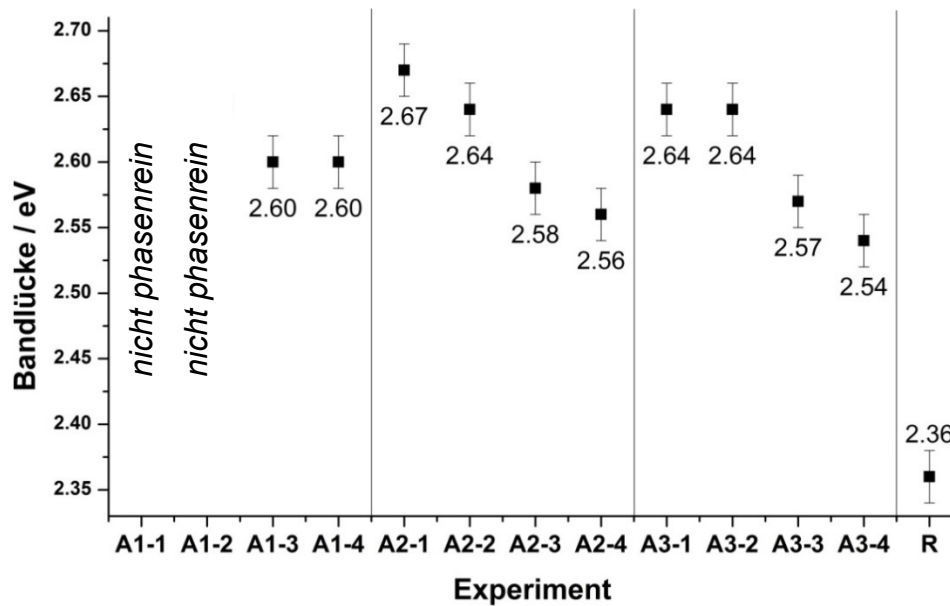


Abbildung 5.11: Vergleichende Darstellung der berechneten Bandlücken von PbBiO_2Br -Nanopartikeln. Gleiche Syntheszeiten wurden gruppiert. Niedrigere Synthesetemperaturen und kurze Reaktionszeiten ergeben Partikel, die eine ausgeprägte Blauverschiebung aufweisen. (Vertikale Trennstriche dienen der besseren Orientierung).

Betrachtet man die Bandlücke der Partikel in Abhängigkeit des Aspektverhältnisses, ist kein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Verhältnis der Partikelgrößen in c -Richtung zur Größe in a/b -Richtung zu erkennen. Sowohl kleine Aspektverhältnisse ($\approx 0,4$) als auch größere ($\approx 0,9$) zeigen Bandlücken, die Werte größer als 2,65 eV aufweisen (Abbildung 5.12). Die Bandlückenvergrößerung korreliert damit nicht mit dem Aspektverhältnis.

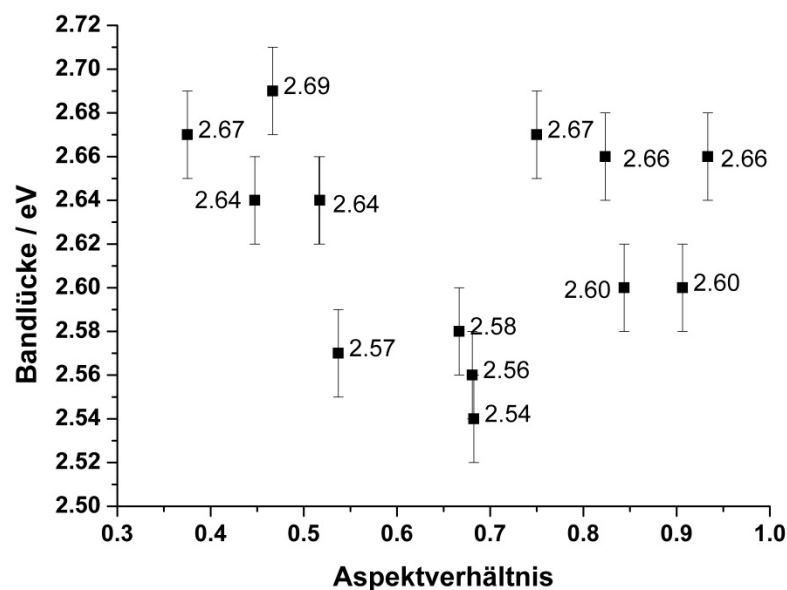


Abbildung 5.12: Bandlücke in Abhängigkeit des Aspektverhältnisses von PbBiO_2Br -Nanopartikeln, die in EG bei unterschiedlichen Bedingungen synthetisiert wurden. Es kann keine eindeutige Abhängigkeit der beiden Größen festgestellt werden.

Des Weiteren wurde mit Hilfe von IR-Absorptionsmessungen untersucht, ob das zur Synthese verwendete EG nach der Aufreinigung der Partikel noch an diesen haftet (Abbildung 5.13). Dazu wurde stellvertretend für alle Synthesen die Versuchsreihe **A2** analysiert.

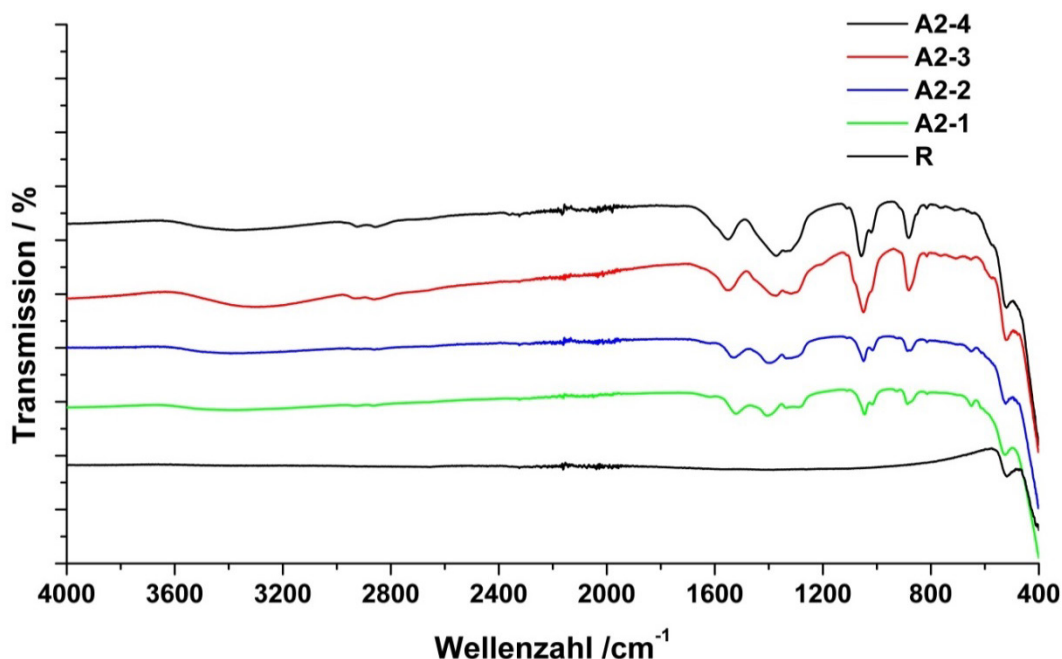


Abbildung 5.13: FTIR-Spektren von PbBiO_2Br -Nanopartikeln, hergestellt bei unterschiedlichen Temperaturen bei einer Reaktionszeit von 72 h. Die Spektren der Nanopartikel zeigen die charakteristischen Schwingungen von EG und H_2O , welche im Spektrum der Referenz **R** fehlen.

Dabei wurde festgestellt, dass in allen Ansätzen, unabhängig von der Synthesetemperatur, die charakteristischen Schwingungen von EG und H_2O auftraten (Tabelle A 1). Diese Schwingungen konnten auch nach mehrmaligem Waschen der Partikel mit H_2O und Ethanol nicht vollständig entfernt werden, was bedeutet, dass alle Nanopartikel, die mit EG als Dispersionsmittel synthetisiert wurden, unabhängig von der Synthesetemperatur Reste an EG an der Partikeloberfläche enthalten.

Partikel aus Ansatz **A2-2** wurden darüber hinaus mittels Thermogravimetrie (TG) untersucht, um die Menge an EG, die an den Partikeln anhaftet, zu quantifizieren. Die Analyse der TG-Daten ergab, dass die Partikel ca. 4% (w/w) H_2O enthalten, welches bei 80 – 170 °C abgegeben wurde. Wird die Probe weiter aufgeheizt, findet bei 227°C die thermische Zersetzung von EG statt, wodurch ein Massenverlust von ca. 2,5 % (w/w) detektiert wird. Die Bulk-Referenzpartikel zeigen im gleichen Temperaturbereich keinen Massenverlust (Abbildung 5.14). TG-Messungen an

Partikeln aus den Ansätzen **A1-3**, **A2-3** und **A2-4** bestätigten einen H_2O -Gehalt von 3 – 3,5 % (w/w) und einen EG-Gehalt von 1,5 – 2 % (w/w).

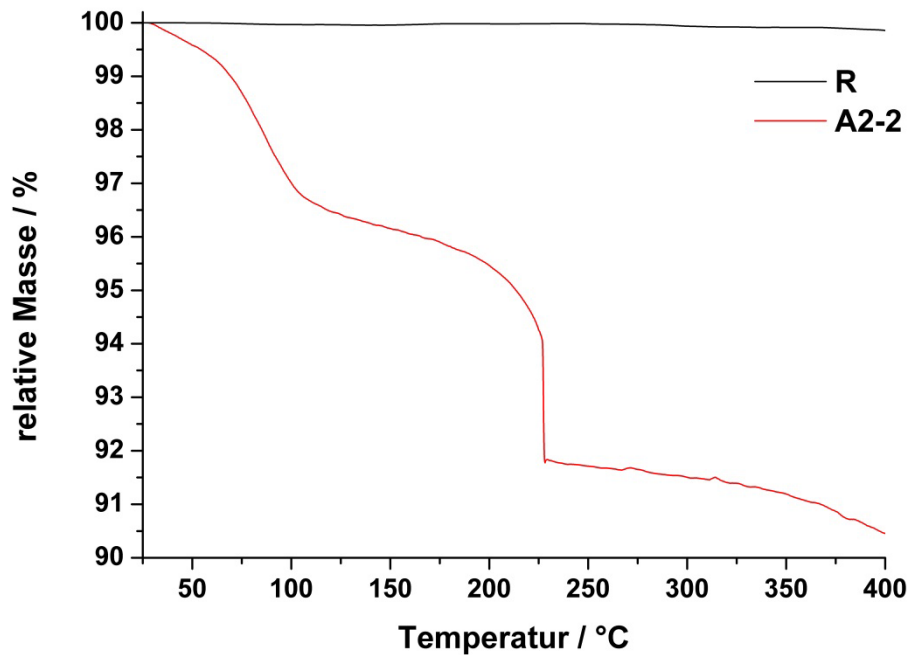


Abbildung 5.14: TG-Kurven von PbBiO_2Br -Partikeln, hergestellt via Hochtemperatursynthese (**R**) und mit Hilfe der Dispersionsmethode (**A2-2**). Probe **A2-2** zeigt bereits bei 80 - 170 °C einen merklichen Massenverlust, was auf die Abgabe von Wasser zurückzuführen ist. Bei 227 °C findet die thermische Zersetzung von EG statt, welches an den Partikeln anhaftet. Die Referenz zeigt über den gesamten Bereich keinen Massenverlust.

Ebenso wurde bei Versuchsreihe **A2** stellvertretend für die **A** Syntheserieihe die spezifische Oberfläche mittels Stickstoffadsorption nach der BET-Theorie ermittelt. Da, wie im theoretischen Teil erwähnt, bei Nanopartikeln große Oberflächen vorliegen, ist deren Quantifizierung von großem Interesse. Nanopartikel aus Ansatz **A2-1** zeigen mit $34,95(22) \text{ m}^2/\text{g}$ eine rund 150-fach größere Oberfläche als Partikel des Experiments **R** ($0,23(1) \text{ m}^2/\text{g}$). Mit zunehmender Synthesetemperatur und zunehmender Partikelgröße sinkt auch die spezifische Oberfläche der Partikel. Ansatz **A2-2** zeigt eine Oberfläche von $26,25(16) \text{ m}^2/\text{g}$, **A2-3** $19,50(8) \text{ m}^2/\text{g}$ und Partikel aus Ansatz **A2-4** lediglich $16,71(7) \text{ m}^2/\text{g}$ (Abbildung 5.15).

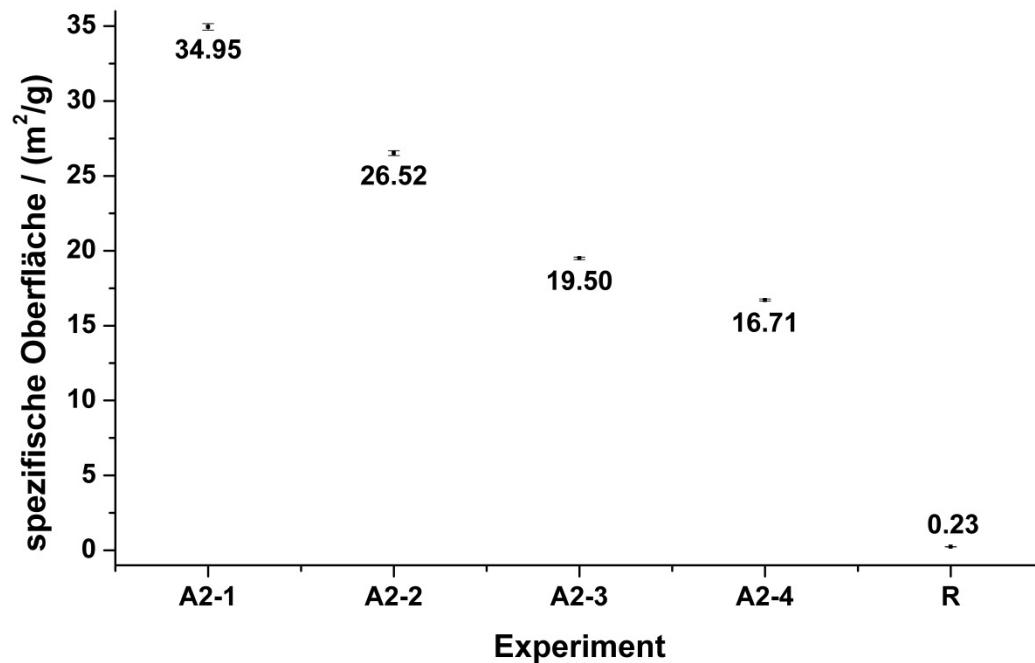


Abbildung 5.15: Ergebnisse der Oberflächenbestimmung mittels BET-Isothermen. Partikel aus Ansatz **A2-1** zeigen mit 34,95(22) m²/g die größte Oberfläche. Partikel, die mit Hochtemperaturfestkörpersynthese hergestellt wurden, zeigen eine Oberfläche von lediglich 0,23(1) m²/g (Ansatz **R**).

Diese Ergebnisse spiegeln die mit Hilfe der Scherrer-Gleichung erhaltene Partikelgröße wider. Erwartungsgemäß zeigen die kleinsten Partikel die größte spezifische Oberfläche, wohingegen größere Partikel eine kleinere Oberfläche aufweisen. Am deutlichsten wird dies, wenn die spezifischen Oberflächen in Relation zu der Oberfläche des Bulkmaterials gesetzt werden. Dabei zeigten die Nanopartikel eine um 70- bis 150-fach größere spezifische Oberfläche.

Um ein Bild von der Partikelmorphologie zu erhalten, erfolgte eine transmissions-elektronenmikroskopische Untersuchung der Versuchsreihe **A2**. Die untersuchten Partikel wiesen dabei alle plättchenförmige Partikel auf, die blumenförmige Agglomerate bildeten (Abbildung 5.16). Weiterhin unterschieden sich die Partikel kaum in ihrer Größe. Allerdings war es aufgrund der Agglomeration und der anisotropen Geometrie der Nanopartikel nicht möglich, Aussagen über Partikelgrößen oder die Größenverteilung zu tätigen. Es werden mit dieser Synthesemethode keine monodispersen PbBiO₂Br-Partikel erhalten.

Anhand der TEM-Bilder lässt sich jedoch abschätzen, dass die Nanopartikel aus den Ansätzen **A2-1** und **A2-2** tendenziell kleiner sind als die Partikel aus den Ansätzen **A2-3** und **A2-4**. Diese Einschätzung wird durch das Vermessen einzelner Partikel bestätigt, was jedoch aufgrund der starken Agglomeration schwierig zu bewerkstelligen war.

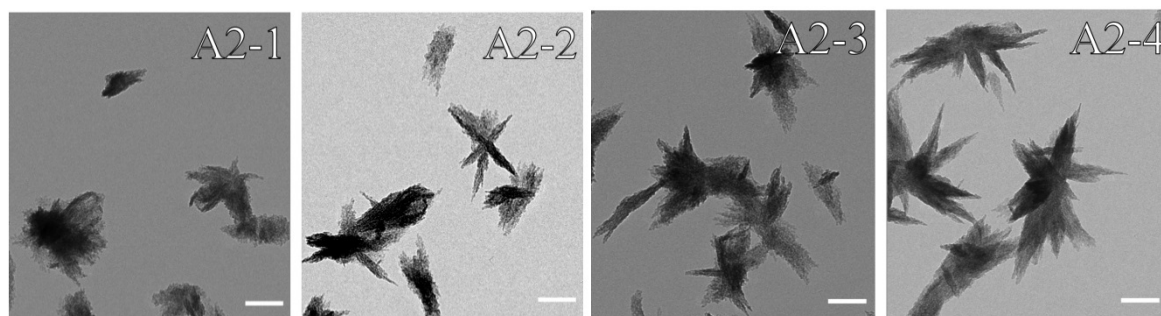


Abbildung 5.16: TEM-Aufnahmen der Partikel aus Versuchsreihe **A2**. Die Partikel weisen eine plättchenartige Geometrie auf und tendieren stark dazu, Agglomerate zu bilden (Maßstabsbalken entspricht 100 nm).

Aufgrund der apparativen und messtechnischen Gegebenheiten waren TEM-Analysen wenig geeignet, Aussagen über die Partikelgrößen zu treffen. Bei weiteren Ansätzen wurde deshalb die Größenbestimmung mit Hilfe der Scherrer-Gleichung durchgeführt.

Darüber hinaus war der Einsatz der Nanopartikel als Photokatalysator von entscheidender Bedeutung. Um also den Einfluss der Partikelgröße auf die photokatalytische Aktivität von PbBiO_2Br aufzuzeigen, wurden die Versuchsreihen **A2** und **A3** für den Abbau von *MB* eingesetzt.

Dabei verfuhr man analog zur Referenzprobe. Auffällig war, dass alle verwendeten Proben eine starke Farbstoffadsorption aufwiesen. Beispielsweise adsorbieren die Partikel aus Ansatz **A2-2** bereits 75% des ursprünglich vorhandenen *MB*. Ähnliche Beobachtungen wurden auch bei den übrigen Proben gemacht. Dieses Verhalten lässt sich durch die immens gesteigerte spezifische Oberfläche sowie das an den Partikeln anhaftende EG erklären. Dadurch zeigen die Nanopartikel eine vermeintlich stark gesteigerte photokatalytische Aktivität, die jedoch größtenteils auf Farbstoffadsorption anstatt auf Farbstoffabbau beruht.

Dies wird deutlich, wenn die aus der Photokatalyse entnommenen Proben mit konzentrierter Salzsäure versetzt werden. PbBiO_2Br geht dabei vollständig in Lösung, was zur Freisetzung des adsorbierten Farbstoffes führt. Somit kann man die tatsächlich noch vorhandene *MB*-Menge bestimmen (Abbildung 5.17, **A2-2 HCl**). Der nun adsorptionsbereinigte zeitliche Verlauf der *MB*-Konzentration zeigt eine gesteigerte photokatalytische Aktivität der Nanopartikel im Vergleich zur Referenz. Benötigt man für den vollständigen Abbau der *MB*-Ausgangsmenge mit Bulkpartikeln noch rund 12 h, verkürzt sich diese Zeit immens auf ca. 6,5 h.

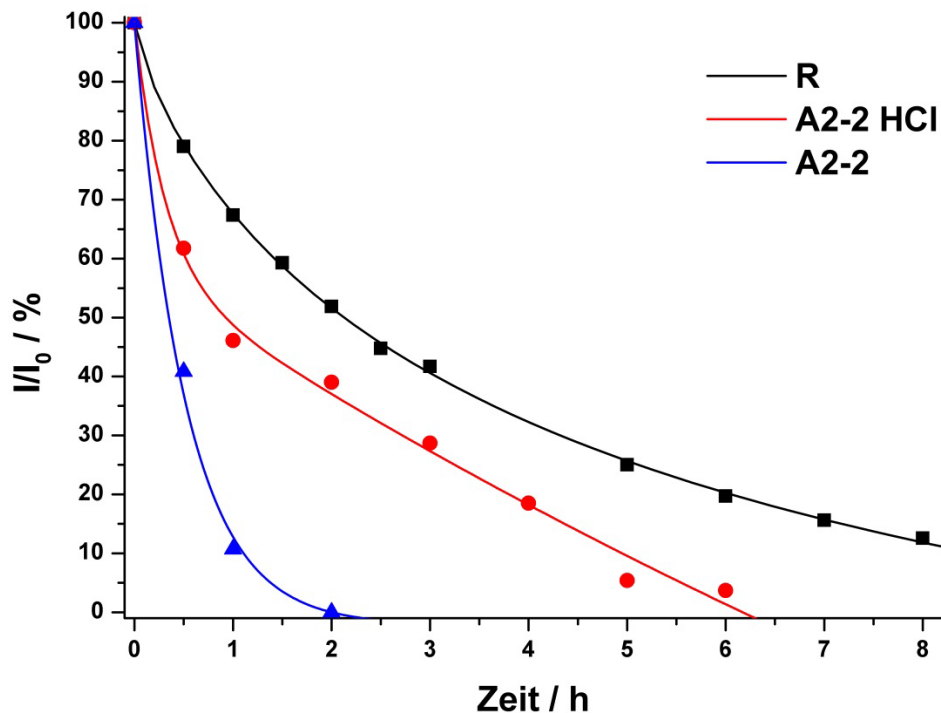


Abbildung 5.17: Zeitlicher Verlauf der *MB*-Menge. Ansatz **A2-2** zeigt einen vermeintlich schnellen Abbau des Farbstoffs. Werden die Proben mit konzentrierter Salzsäure versetzt, zeigt sich, dass *MB* wesentlich langsamer abgebaut wird als zunächst vermutet (Messreihe **A2-2 HCl**).

Dennoch muss bei diesen Betrachtungen berücksichtigt werden, dass sich die gemessenen Absorptionsspektren der mit HCl versetzten Proben stark von denen ohne HCl-Zugabe unterscheiden (Details: Abbildung A 17 im Anhang). Zudem weicht diese Probenaufbereitung stark von der üblicherweise durchgeführten Prozedur ab. Dennoch sind vergleichende Aussagen über die photokatalytische Aktivität möglich. Betrachtet man folglich den Verlauf der *MB*-Konzentration während des photokatalytischen Farbstoffabbaus, zeigt sich, dass die Partikel aus Versuchsreihe **A2** ähnlich leistungsfähig sind (Abbildung 5.18). Die Partikel aus Ansatz **A2-1** und **A2-2** erweisen sich dabei als effektiver als jene aus den Ansätzen **A2-3** und **A2-4**. Tendenziell wird *MB* am schnellsten von Ansatz **A2-1**, etwas langsamer von **A2-2** und **A2-3** und am langsamsten von Partikeln aus Ansatz **A2-4** abgebaut.

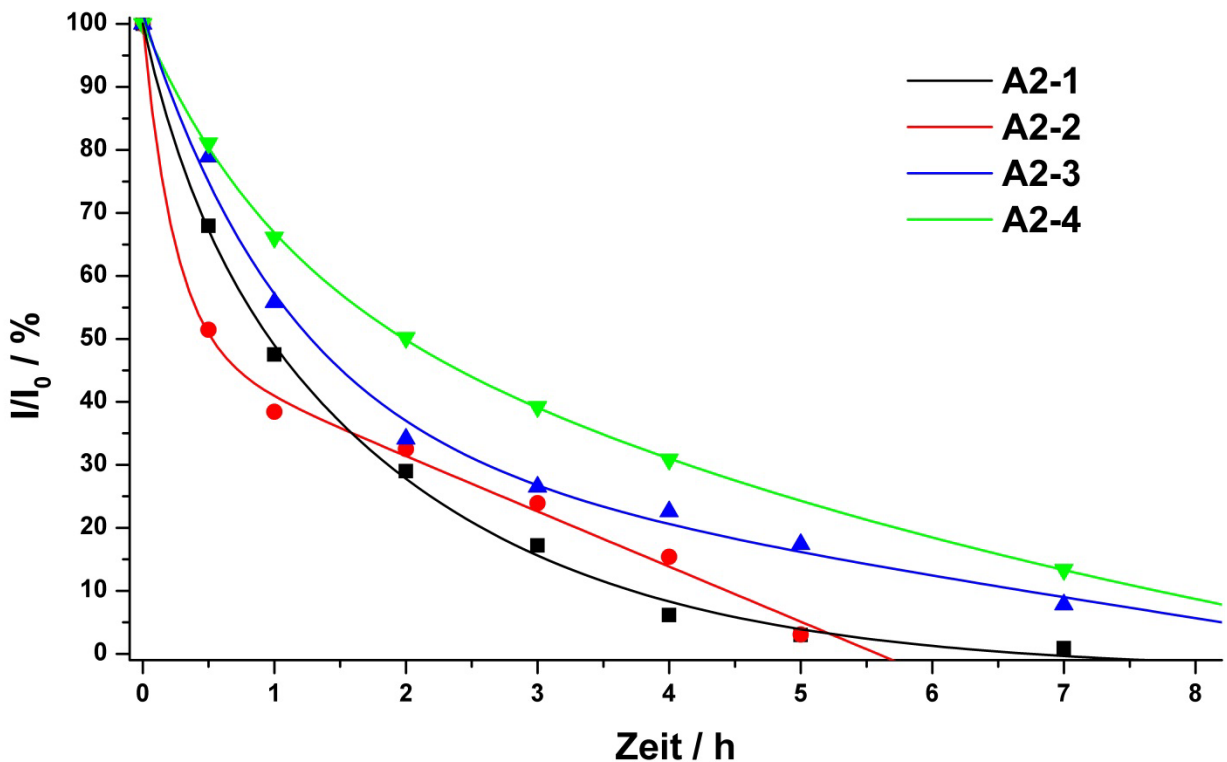


Abbildung 5.18: Relative *MB*-Konzentration während des photokatalytischen Farbstoffabbaus, katalysiert von PbBiO_2Br -Nanopartikeln. Die Ansätze **A2-1** und **A2-2** sowie **A2-3** und **A2-4** zeigen ähnliche photokatalytische Leistungen, wobei die erstgenannten *MB* schneller abbauen.

Betrachtet man die Partikelgröße und die spezifische Oberfläche dieser Nanopartikel, spiegelt sich diese Tendenz wider. Somit begründet sich die gesteigerte Aktivität der Partikel aus Experiment **A2-1** mit der, im Vergleich zu den anderen Partikeln dieser Versuchsreihe, größeren Oberfläche und kleineren Partikeln. Allerdings ist der Unterschied in der photokatalytischen Leistungsfähigkeit geringer als er in Anbetracht der spezifischen Oberfläche zu erwarten wäre.

Analog zu diesen Untersuchungen wurden auch die Partikel aus Versuchsreihe **A3** im Hinblick auf ihre photokatalytische Leistungsfähigkeit vermessen. Auch hier waren Partikel, die bei relativ niedrigen Synthesetemperaturen synthetisiert wurden (Ansatz **A3-1** und **A3-2**), aktiver als die Partikel aus den Ansätzen **A3-3** und **A3-4** (Abbildung 5.19). Im direkten Vergleich zu den Partikeln aus der obigen Versuchsreihe war ihre photokatalytische Aktivität wesentlich geringer, was aufgrund der größeren Nanopartikel jedoch erwartet wurde.

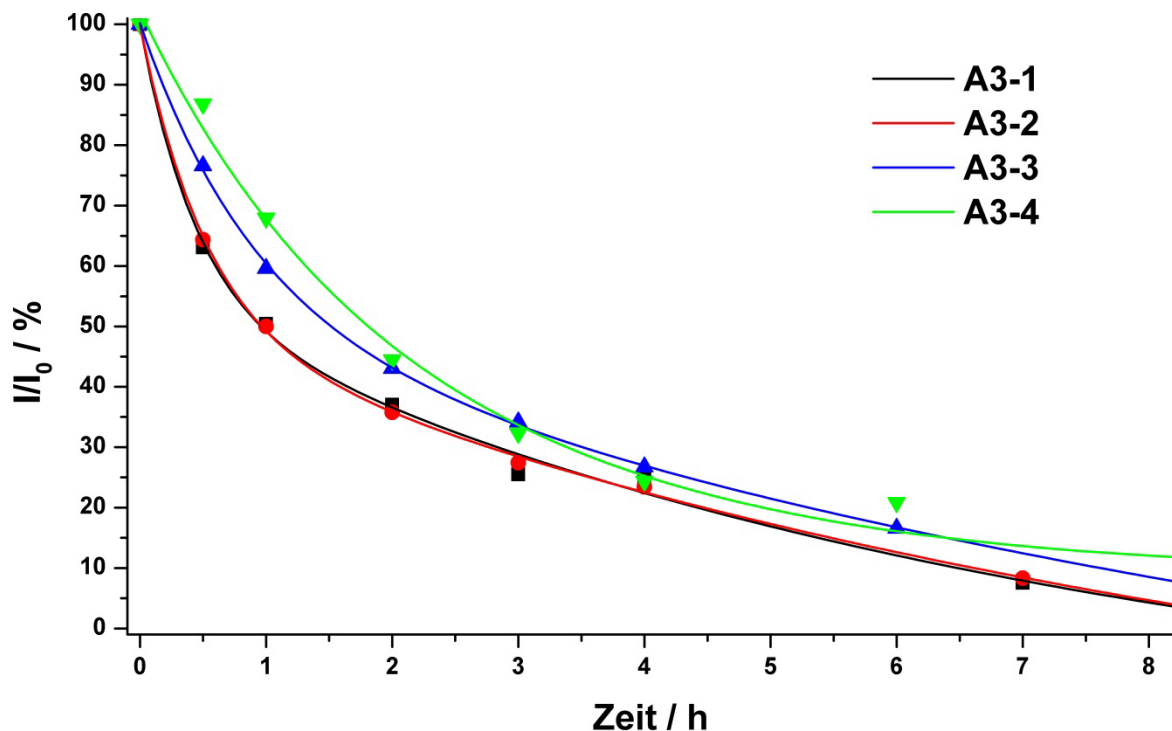


Abbildung 5.19: Verlauf der MB-Konzentration während der photokatalytischen Degradierung mittels PbBiO_2Br -Nanophotokatalysatoren. Alle Partikel zeigen eine vergleichbare Effektivität.

Zusätzlich zu oben genannten Adsorptionsphänomenen wurde bei allen durch EG-Dispersionen hergestellten Photokatalysatoren nach längerer Einwirkung von Licht auf trockene Partikel sowie nach längerer Belichtungszeit in photokatalytischen Reaktionen eine Schwarzfärbung der Partikel beobachtet. Dieses Verhalten ist den Nanopartikeln noch anhaftendem EG zuzuschreiben. Untersuchungen an BiBr_3 , gelöst in Alkoholen, haben gezeigt, dass Bi^{3+} zu Bi^0 reduziert und die OH-Gruppe des Alkohols oxidiert wird. Dies wurde nicht nur bei einfachen Alkoholen wie Ethanol beobachtet, sondern tritt auch mit einem Diol wie EG auf. Dieser Vorgang ist nach Zugabe von O_2 reversibel, dabei wird Bi^0 wieder zu Bi^{3+} oxidiert.^[159] Aus der Analogie zu den Forschungsergebnissen von Feldmann kann bei vorliegender Reaktion geschlossen werden, dass die Partikel nach längerer Zeit mit einer dünnen Bi-Schicht überzogen und somit für die Photokatalyse passiviert werden. Diese Annahme wird von XRD-Aufnahmen von PbBiO_2Br -Nanopartikeln, welche in einer EG-Dispersion hergestellt wurden, vor und nach 24 h Belichtung mit LEDs ($\lambda = 400$ nm, 3 W) bestätigt. In beiden Diffraktogrammen wird das Vorhandensein von PbBiO_2Br -Partikeln ohne Nebenphasen bestätigt (Abbildung 5.20).

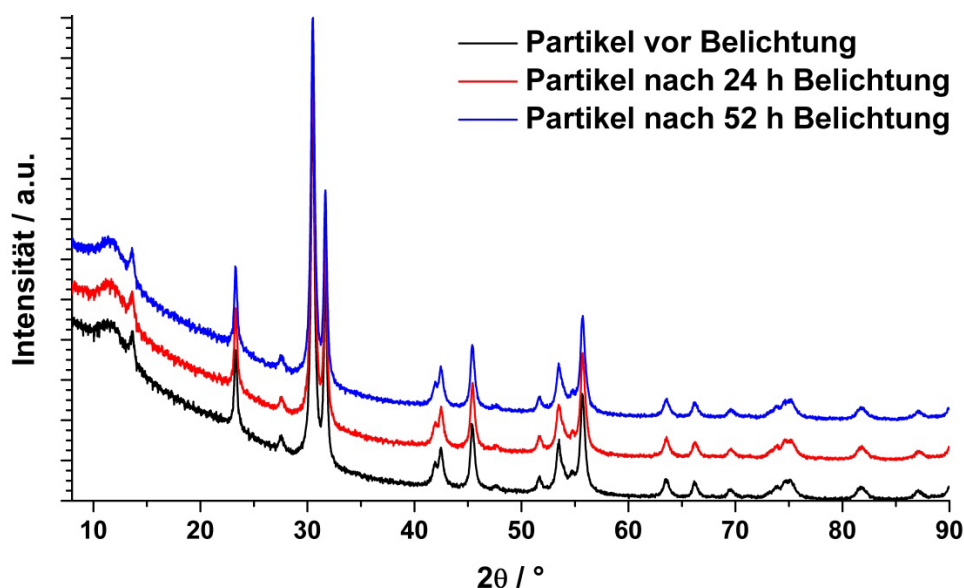


Abbildung 5.20: Pulverdiffraktogramme von PbBiO₂Br-Nanopartikeln, hergestellt in EG, vor und nach 24-stündiger bzw. 52-stündiger Belichtung. Es konnten keine Unterschiede festgestellt werden, die Partikel zeigten jedoch eine auftretende Schwarzfärbung.

Das vermutete Auftreten von Bi⁰ konnte mit Hilfe der XRD-Analyse auch nach 52-stündiger Belichtung der Partikel nicht bestätigt werden, da die Detektionsgrenze von XRD-Aufnahmen bei ca. 5 -10 % liegt und sich Bi⁰ lediglich an der Oberfläche bilden kann, da die Partikel in Dispersion bzw. als trockenes Pulver belichtet wurden. Auch EXAFS-Aufnahmen am VEPP-3-Synchrotron (Budker Institute of Nuclear Physics, Novosibirsk) konnten die Anwesenheit von Bi⁰ nicht belegen (Abbildung 5.21).

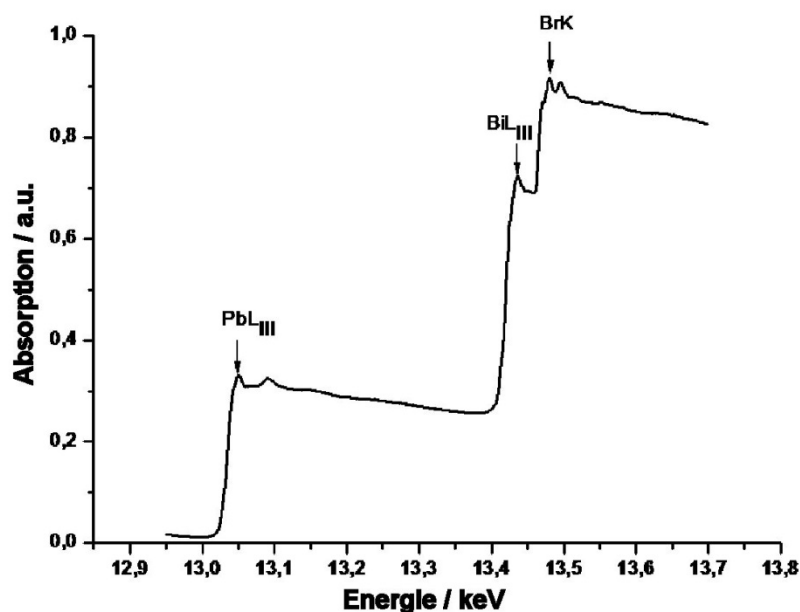


Abbildung 5.21: EXAFS-Aufnahme von PbBiO₂Br-Nanopartikeln, hergestellt in EG. Die Partikel wurden zuvor belichtet und waren schwarz. Es konnte jedoch kein Signal von Bi⁰ im EXAFS-Spektrum gefunden werden.

Weiterhin wurden vier Ansätze (**A2-1**, **A2-2**, **A2-3** und **A2-4**) hinsichtlich ihrer photokatalytischen Eigenschaften in der konstruktiven organischen Photokatalyse untersucht. Dazu wurde die Reaktion von Octanal und 2-Bromo-Diethylmalonat (2-BDM) zu (R)-Diethyl 2-(1-Oxohexan-2-yl)propandioat verwendet (detailliertes Versuchsprotokoll im Anhang, Seite 214). Ein Vorteil dieser Reaktion im Vergleich zur Farbstoffzerstörung ist, dass hier nur geringe Adsorptionstendenzen der Produkte und Edukte zu den PbBiO_2Br -Partikeln bestehen. Des Weiteren wird die Eduktkonzentration während der Reaktion nicht wie zuvor mittels UV-Vis-Spektroskopie, sondern *via* Gaschromatographie (GC) bestimmt. Somit spielen Partikeleffekte, wie beispielsweise die diffuse Lichtstreuung, hier keine Rolle bei der Analyse.

Es zeigte sich, dass sämtliche aus EG-Dispersionen hergestellten Proben während der Reaktion schwarz wurden und dann nur geringe photokatalytische Aktivität zeigten. Dieser Effekt war bei dieser Reaktion wesentlich stärker ausgeprägt als beim photokatalytischen Farbstoffabbau, da die gesamte Reaktion unter O_2 -Ausschluss durchgeführt werden musste.

Im Anschluss an diese Experimente wurde versucht, die Größe von PbBiO_2Br -Nanopartikeln mit Hilfe von Natriumpolyacrylat (PAS) weiter zu verringern.^[163] Dazu wählte man, aufbauend auf den vorhergehenden Ergebnissen, eine Syntheszeit von 72 h. Auch wurden die zuvor verwendeten vier Synthesetemperaturen beibehalten. Es wurde eine PAS Konzentration von $\beta = 50 \text{ mg/ml}$ gewählt und die erhaltenen Dispersionen wurden analog zu oben besprochenen Ansätzen behandelt.

Nach der Partikelreinigung und -trocknung erhielt man hellgelbe Pulver, die weiter analysiert wurden. Die Röntgenpulverdiffraktogramme zeigten, dass die Zugabe von PAS nicht die Bildung von PbBiO_2Br -Nanopartikeln unterband. Allerdings war eine sinnvolle Indizierung der Reflexe aufgrund der breiten Peaks und des schlechten Signal-zu-Rauschen-Verhältnisses nicht möglich (Abbildung 5.22). Durch Vergleich mit der Referenz **R** konnten jedoch die (103)- und (110)- Reflexe identifiziert und für die Größenberechnung verwendet werden.

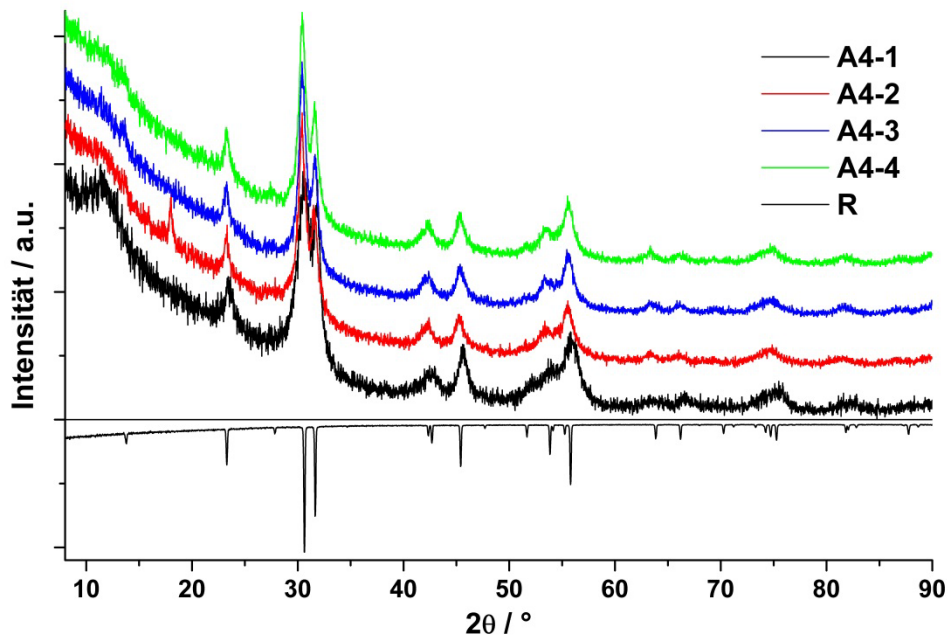


Abbildung 5.22: Pulverdiffraktogramme von PbBiO_2Br -Nanopartikeln, die in Anwesenheit von PAS synthetisiert wurden. Alle Diffraktogramme zeigen breite Reflexe, weshalb eine sinnvolle Indizierung nicht möglich war.

Die Diffraktogramme der Partikel zeigen Peaks mit ähnlichen Halbwertsbreiten. Die Synthesen lieferte somit Nanopartikel mit ähnlicher Partikelgröße. Allerdings ist die Anisotropie dieser Partikel bei niedrigeren Temperaturen stärker ausgeprägt als bei höheren. Ferner waren bei einer Synthesetemperatur von 80 °C erwartungsgemäß kleinere Partikel die Folge. Die optischen Bandlücken der Partikel dieser Versuchsreihe waren nahezu identisch, was wegen der ähnlichen Partikelgrößen nicht weiter verwundert (Tabelle 5.6).

Tabelle 5.6: Berechnete Partikelgrößen und optische Bandlücken der Ansätze **A4-1** bis **A4-4**. Die Partikelgrößen und Bandlücken unterscheiden sich innerhalb der Versuchsreihe nur gering. Kleinste Partikel erhielt man erwartungsgemäß bei der niedrigsten Synthesetemperatur.

| Experiment | Größe (103) / nm | Größe (110) / nm | Aspekt- verhältnis | Bandlücke / nm | Bandlücke / eV |
|-------------|---------------------|---------------------|-----------------------|-------------------|-------------------|
| A4-1 | 8(2) | 15(2) | 0,47 | 461(5) | 2,69(2) |
| A4-2 | 14(2) | 19(2) | 0,75 | 464(5) | 2,67(2) |
| A4-3 | 14(2) | 15(2) | 0,93 | 466(5) | 2,66(2) |
| A4-4 | 14(2) | 17(2) | 0,82 | 466(5) | 2,66(2) |

Die Bestimmung der Partikeloberfläche erfolgte exemplarisch an Ansatz **A4-1**. Die spezifische Oberfläche dieser Partikel war mit 97,4(3) m^2/g äußerst groß.

Die photokatalytischen Eigenschaften wurden auch hier exemplarisch an Ansatz **A4-1** untersucht. Die Auswertung dieses Experiments ergab, dass PbBiO₂Br-Nanopartikel innerhalb von 6 h mehr als 90 % des vorhandenen Farbstoffes abgebaut haben (Abbildung 5.23). Interessanterweise zeigen diese Partikel dabei eine ähnliche Performance wie die etwas größeren aus Ansatz **A2-1** und **A2-2**. Die Partikel konnten nicht wiedergewonnen werden, da sie nach der Photokatalyse ein schwarzes Präzipitat bildeten.

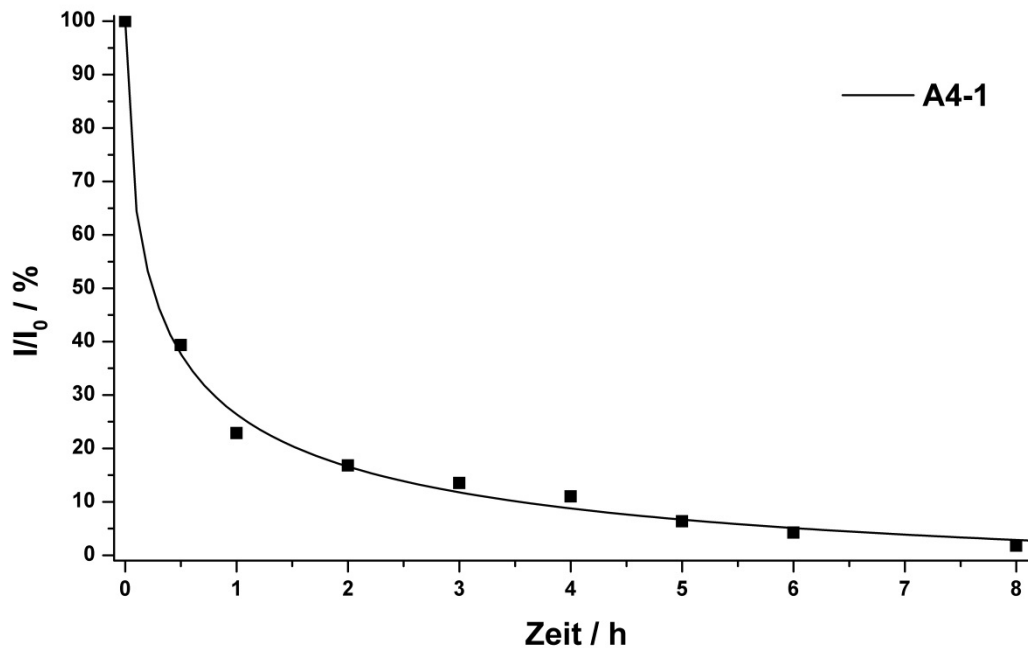


Abbildung 5.23: Verlauf der MB-Konzentration während der photokatalytischen Degradierung durch PbBiO₂Br aus Ansatz **A4-1**. Nach ca. 6 h ist MB zu über 90 % abgebaut.

Diese Experimente zeigen, dass sich PAS gut eignet, um das Partikelwachstum von PbBiO₂Br-Nanopartikeln effektiv zu begrenzen. Auch längere Synthesenzeiten und erhöhte Synthesetemperaturen führen nicht zu wesentlich größeren Partikeln, wie man bei Synthesen ohne PAS beobachtet hatte. Allerdings wiesen die Partikel aus Ansatz **A4-1** während der Photokatalyse starke Photokorrosion auf, was aufgrund des vorhandenen EGs in allen Partikeln der Versuchsreihe **A** beobachtbar war.

5.3.2 Synthesen in wässrigen Dispersionen

In Kapitel 5.3.1 konnte gezeigt werden, dass sich PbBiO₂Br-Nanopartikel mit Hilfe der Dispersionsmethode aus EG-Dispersionen herstellen lassen. Der Einfluss von Reaktionszeit und Synthesetemperatur sowie von PAS wurde untersucht. Da sich alle Partikel während der Belichtung schwarz färbten, musste eine Synthesemethode ohne die Verwendung von Diolen gefunden werden.

Zu diesem Zweck wurde die Synthese auf wässrige Systeme übertragen. Da, wie bereits erwähnt, eine Reaktionszeit von 24 h nicht ausreichte, um phasenreine PbBiO_2Br -Nanopartikel in EG bei niedrigen Temperaturen zu erhalten, wurden für die folgenden Experimente eine Reaktionszeit von 72 h sowie drei Reaktionstemperaturen (80 °C, 120 °C und 140 °C) gewählt (Tabelle A 3).

Zunächst jedoch musste ermittelt werden, ob es möglich ist, PbBiO_2Br auch mit H_2O als Dispersionsmittel ohne Additive zu synthetisieren und ob auch hier ein gravierender Einfluss auf die Gitterparameter und Kristallitgrößen beobachtet wird.

XRD-Aufnahmen dieser Versuchsreihe ergaben, dass sich in allen drei Ansätzen PbBiO_2Br -Partikel bildeten (Abbildung 5.24). Die Experimente zeigen phasenreine Produkte. Die Reflexe sind, wie auch bei vorherigen Versuchsreihen beobachtet, verbreitert. Die Anisotropie der Kristallite kann auch hier, wenn auch weniger stark ausgeprägt, beobachtet werden. Der (103)-Reflex von Ansatz **B1-1** zeigt eine Halbwertsbreite von $0,256^\circ$, der (110)-Reflex ist nur unwesentlich schmaler ($\text{FWHM} = 0,236^\circ$). Dennoch sind diese Partikel wesentlich größer als jene, die in EG bei vergleichbaren Bedingungen synthetisiert wurden. Der Grund ist die geringere Viskosität und die geringere Koordinationsfähigkeit von Wasser im Vergleich zu EG.

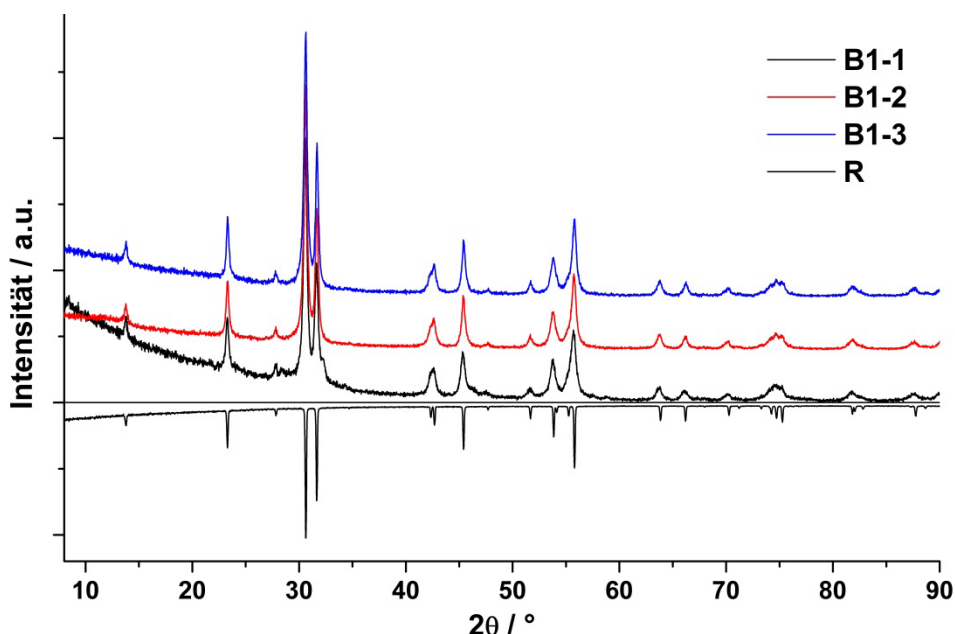


Abbildung 5.24: Röntgenpulverdiffraktogramme von PbBiO_2Br -Partikeln, die bei 80 °C (**B1-1**), 120 °C (**B1-2**) und 140 °C (**B1-3**) synthetisiert wurden.

Weiterhin beobachtet man, im Gegensatz zu Partikeln, die aus EG-Dispersionen hergestellt wurden, das Auftreten einer syntheses temperaturabhängigen Zellkonstantenverschiebung im wesentlich geringeren Ausmaß (Tabelle 5.7).

Tabelle 5.7: Übersicht über die berechneten Zellkonstanten und die aus den Halbwertsbreiten der (103)- bzw. (110)-Reflexe erhaltenen Kristallitgrößen der Experimente **B1-1** bis **B1-3**. Experiment **R** dient hier wieder als Referenz.

| Experiment | Zellkonstante $a / \text{\AA}$ | Zellkonstante $c / \text{\AA}$ | Zellvolumen $V / \text{\AA}^3$ | Größe (103) / nm | Größe (110) / nm |
|-------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------|---------------------|
| B1-1 | 3,992(1) | 12,811(8) | 204,2(1) | 34(3) | 40(4) |
| B1-2 | 3,992(1) | 12,813(3) | 204,2(1) | 38(4) | 52(5) |
| B1-3 | 3,990(1) | 12,809(3) | 203,3(1) | 38(4) | 58(5) |
| R | 3,988(1) | 12,782(1) | 203,3(1) | - | - |

Betrachtet man die optischen Bandlücken der Partikel, weist Versuch **B1-1** mit 2,46(2) eV (= 504(5) nm) erwartungsgemäß die größte auf. Höhere Synthesetemperaturen bewirken, wie zuvor erläutert, ein Wachsen der Partikel und damit eine Verringerung der Bandlückenenergie. Dies wurde auch hier beobachtet. Partikel der Ansätze **B1-2** und **B1-3** zeigten Bandlücken von 2,40(2) eV (= 517(5) nm) bzw. 2,39(2) eV (= 519(5) nm). Diese Werte bewegen sich in der Größenordnung der Referenz **R** (Tabelle 5.8).

Tabelle 5.8: Berechnete Bandlücken der in H₂O hergestellten Proben. Auffällig ist, dass die Ansätze **B1-2** und **B1-3** eine weitaus geringere Bandlücke aufweisen als aus EG hergestellte Partikel mit ähnlicher Größe.

| Experiment | Reaktions- zeit / h | Reaktions- temperatur / °C | Aspekt- verhältnis | Bandlücke / nm | Bandlücke / eV |
|-------------|------------------------|----------------------------------|-----------------------|-------------------|-------------------|
| B1-1 | 72 | 80 | 0,92 | 504(5) | 2,46(2) |
| B1-2 | 72 | 120 | 0,73 | 517(5) | 2,40(2) |
| B1-3 | 72 | 140 | 0,66 | 519(5) | 2,39(2) |
| R | - | - | - | 525(5) | 2,36(2) |

Dies überrascht zunächst, da in EG hergestellte Partikel mit ähnlichen Dimensionen eine deutlich größere Bandlücke aufweisen (Tabelle 5.3). Eine mögliche Begründung für dieses Verhalten ist die Tatsache, dass das Absorptionsverhalten der Partikel aus Versuchsreihe **A2** maßgeblich durch die an den Partikeln anhaftenden EG-Moleküle beeinflusst wird. Diesen Einfluss zeigen die Partikel aus Ansatz **B1** nicht, da hier keine organischen Moleküle zur Stabilisierung zugesetzt wurden.

Ferner bestimmte man bei diesen Partikeln die spezifische Oberfläche mittels BET. Die kleinsten Partikel (Ansatz **B1-1**) hatten dabei mit $10,77(22) \text{ m}^2/\text{g}$ erwartungsgemäß die größte spezifische Oberfläche. Die Nanopartikel, die bei höheren Temperaturen hergestellt worden waren, zeigten mit $9,31(10) \text{ m}^2/\text{g}$ (**B1-2**) bzw. $8,22(8) \text{ m}^2/\text{g}$ (**B1-3**) spezifische Oberflächen, die nur etwas geringer waren (Abbildung 5.25).

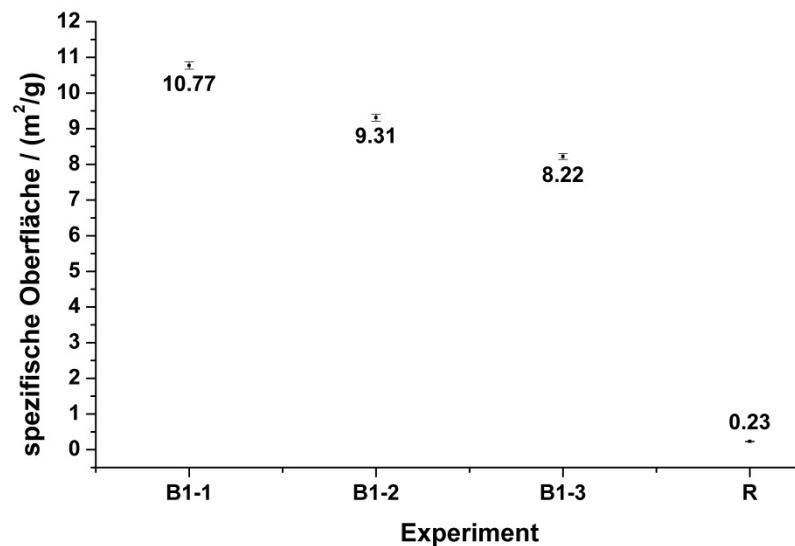


Abbildung 5.25: Spezifische Oberflächen der Proben, die in wässrigen Dispersionen hergestellt wurden. Die erhaltenen Werte unterscheiden sich nur gering voneinander, sie sind jedoch wesentlich größer als die der Referenz.

Für die Untersuchung der Partikelmorphologie wurden Proben aus den Ansätzen **B1-1**, **B1-2** und **B1-3** mittels TEM untersucht. Wie auch bei Versuchsreihe **A2** beobachtbar war, bildeten die Partikel der Versuchsreihe **B1** größere Agglomerate (Abbildung 5.26).



Abbildung 5.26: TEM-Aufnahmen der Versuchsreihe **B1**. Die Bilder zeigen Nanopartikel unterschiedlicher Größe, die sich zu größeren Agglomeraten zusammenschließen (Maßstabsbalken entspricht 100 nm).

Eine weitergehende Größenbestimmung mit Dispersitätsmessung war aufgrund der starken Partikelagglomeration nicht sinnvoll möglich. Allerdings zeigen die Aufnahmen, dass sich dünne plättchenartige Nanopartikel in wässrigen Dispersionen bildeten. Weiterhin beobachtet man tendenziell größere Partikel bei den Ansätzen **B1-2** und **B1-3**. Partikel, wie sie beispielsweise in Ansatz **B1-1** vorliegen, zeigen eine Länge von 100 bis 150 nm, eine Breite von 38 – 48 nm und eine Partikeldicke von 30 - 33 nm (Abbildung 5.27). Allerdings zeigen die TEM-Aufnahmen, dass die Partikel nicht isoliert vorliegen sondern Agglomerate bildeten.

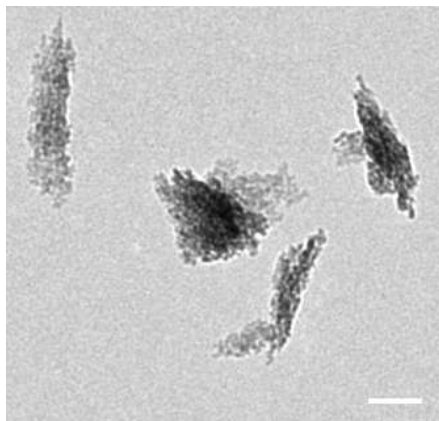


Abbildung 5.27: Partikel des Ansatzes **B1-1** mit einer Länge von 100 bis 150 nm. Die Breite der Partikel beträgt 38 – 48 nm und die Dicke der Partikel 30 - 33 nm (Maßstabsbalken entspricht 50 nm).

Des Weiteren führte man Experimente zur photokatalytischen Performance der Partikel durch. Dazu verwendete man, analog zu Partikeln, die in EG hergestellt wurden, Nanopartikel aus Experiment **B1-1**, um *MB* photokatalytisch zu zersetzen. Dabei zeigte sich, dass diese Partikel innerhalb von 10 h den Farbstoff fast vollständig zerstörten (Abbildung 5.28).

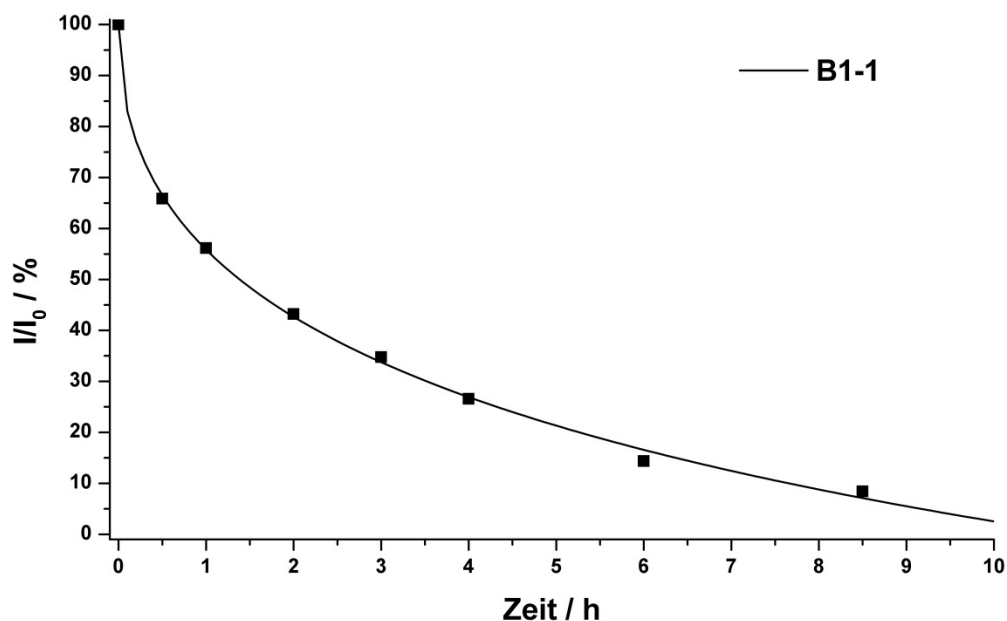


Abbildung 5.28: MB-Konzentration während der photokatalytischen Testreaktion. PbBiO₂Br-Nanopartikel aus Ansatz **B1-1** bauten innerhalb 10 h den Farbstoff nahezu vollständig ab.

Um den Einsatz in der konstruktiven organischen Photokatalyse zu untersuchen, wurden Partikel aus den Ansätzen **R** und **B1-1**, wie auch Partikel aus Versuchsreihe **A2**, für die Reaktion von Octanal und 2-Bromo-Diethylmalonat (2-BDM) zu (R)-Diethyl 2-(1-Oxohexan-2-yl)propandioat verwendet. Dabei setzten die Partikel aus **R** nach 12 h Reaktionszeit 75 % der anfänglich eingesetzten Menge von 2-BDM um. Partikel aus Ansatz **B1-1** verbrauchten nach 12 h Reaktionszeit bereits über 90 % des vorhandenen 2-BDM (Abbildung 5.29). Eine Schwarzfärbung, wie sie bei EG-haltigen Nanopartikeln auftrat, wurde bei diesen Partikeln nicht beobachtet.

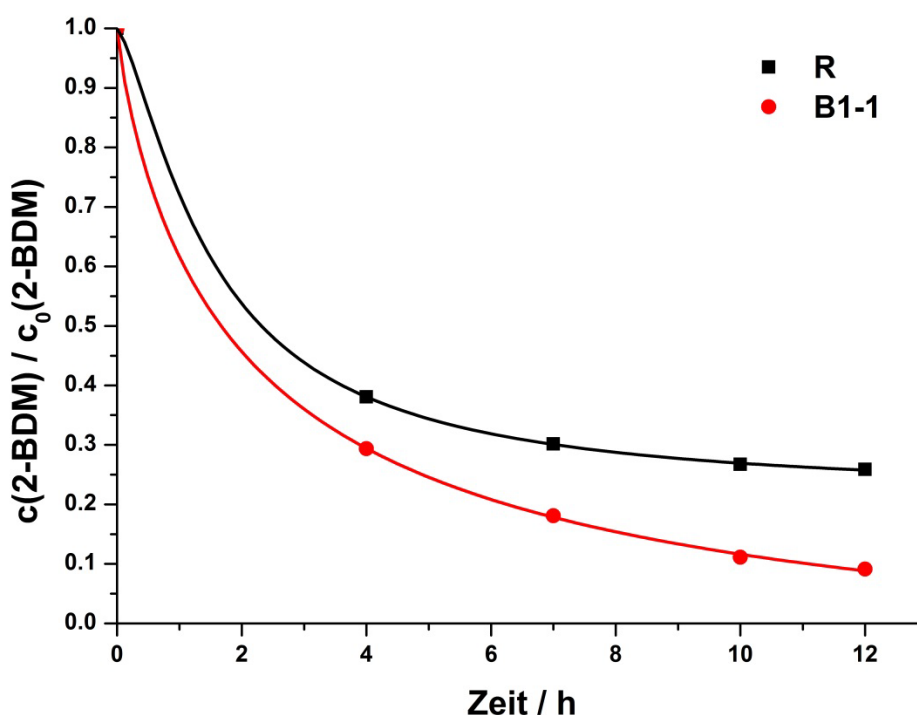


Abbildung 5.29: Verbrauch von 2-BDM während der photokatalytischen, enantioselektiven α -Alkylierung von Octanal. Ansatz **R** liefert nach 12 h einen 75 %-igen Umsatz von 2-BDM. Die besten photokatalytischen Eigenschaften zeigen Partikel aus Ansatz **B1-1**. Hier werden innerhalb von 12 h 90 % der Ausgangsmenge von 2-BDM verbraucht.

5.3.3 Einfluss von PAS auf die Partikelgröße

Im vorherigen Kapitel wurden die Eigenschaften von PbBiO_2Br aus wässrigen Dispersionen dargestellt. Allerdings neigten diese Partikel stark zur Agglomeration. Auch werden mit dieser Methode polydisperse Partikel erhalten. Daher versuchte man durch die Zugabe von PAS, die Größe der Partikel bei der Synthese effektiver zu beeinflussen und gleichzeitig die Agglomerationstendenz zu mindern. Es ist bekannt, dass PAS hoher molarer Masse in wässrigen Lösungen Pseudonetze bildet,^[164] welche relativ flexibel sind und sich um die dispergierten $\text{Bi}_5\text{O}(\text{OH})_9(\text{NO}_3)_4$ -Partikel herum ausbilden können. Wie oben bereits gezeigt, können PbBiO_2Br -Nanopartikel in Anwesenheit von EG und PAS hergestellt werden. Dieses System wurde nun auf wässrige Dispersionen übertragen.

Dazu wurden PbBiO_2Br -Nanopartikel bei drei verschiedenen Temperaturen (80 °C, 120 °C und 140 °C) mit verschiedenen PAS-Konzentrationen hergestellt (Tabelle A 3). Die Reaktionszeit betrug dabei 72 h. Zunächst wurde mit der Zugabe von 50 mg/ml PAS zur wässrigen Ausgangsdispersion begonnen. Somit war die Stoffmenge

des Polymers in etwa gleich der zu erwartenden PbBiO_2Br -Stoffmenge. Einer Agglomeration der Partikel sollte somit wirkungsvoll entgegengewirkt werden.

Im Vergleich zu bisherigen XRD-Aufnahmen zeigen die Diffraktogramme ein schlechtes Signal-zu-Rauschen-Verhältnis. Dies liegt an den kleinen Kristallit-Größen sowie den anhaftenden PAS-Molekülen. Dadurch war eine sinnvolle Indizierung der Reflexe unmöglich. Daher wird, analog zu oben, bei den folgenden XRD-Diffraktogrammen immer das Referenzdiffraktogramm **R** mit angegeben. Die Größenbestimmung erfolgte dabei weiterhin an den (103)- und (110)-Reflexen. Diese konnten durch Vergleich mit den Reflexen der Referenz ermittelt werden.

Bereits bei einer relativ niedrigen PAS-Konzentration von 50 mg/ml erhält man im Pulverdiffraktogramm breite Reflexe (Abbildung 5.30). Die Diffraktogramme der Partikel dieser Reihe unterscheiden sich nur geringfügig voneinander und ähneln stark jenen aus Versuchsreihe **A4**.

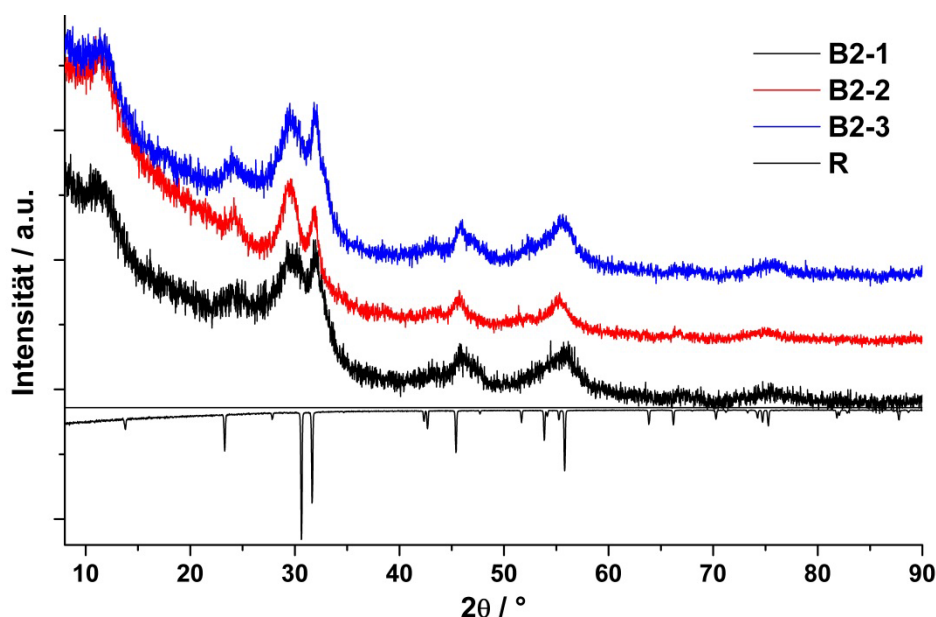


Abbildung 5.30: Röntgenpulverdiffraktogramme von PbBiO_2Br -Nanopartikeln. Die Partikel wurden in einer wässrigen PAS-Lösung synthetisiert ($\beta = 50$ mg/ml). Die Diffraktogramme zeigen, wie erwartet, breite Reflexe aufgrund der nanokristallinen Proben. Eine sinnvolle Indizierung konnte aufgrund von Peak-Überlagerungen nicht durchgeführt werden.

Der (103)-Reflex von Ansatz **B2-1** zeigt eine sehr große Halbwertsbreite von $2,440^\circ$, der (110)-Reflex ist mit einer Halbwertsbreite von $1,512^\circ$ schmaler, aber wesentlich breiter als der (110)-Reflex bei Partikeln aus Ansatz **B1-1**, welche ohne PAS hergestellt wurden. In ähnlicher Weise zeigen sich die Halbwertsbreiten des (103)-Reflexes und des (110)-Reflexes der Ansätze **B2-2** ($2,325^\circ$ bzw. $0,941^\circ$) und **B2-3** ($2,290^\circ$ bzw. $1,038^\circ$). Die aus diesen Halbwertsbreiten berechneten Partikelgrößen

der PbBiO_2Br -Nanopartikel unterscheiden sich demnach nur geringfügig untereinander. Entlang der c -Achse sind die Nanopartikel im Rahmen der Messgenauigkeit gleich groß, entlang der a/b -Achse unterscheiden sie sich nur geringfügig. Auch die aus DRS-Daten ermittelten optischen Bandlücken der Proben unterscheiden sich nur im Rahmen der Messtoleranz (Tabelle 5.9). Dennoch liegen sie ca. 0,3 eV über der Bandlücke der Referenz **R**.

Tabelle 5.9: Aus den Halbwertsbreiten der (103) bzw. (110)- Reflexen berechnete Partikelgrößen und aus DRS-Messungen erhaltene optische Bandlücken von PbBiO_2Br -Nanopartikeln, die in wässriger Dispersion in Anwesenheit von PAS ($\beta = 50 \text{ mg/ml}$) hergestellt wurden. Die Partikel zeigen bei allen Temperaturen eine ähnliche Größe und ähnliche Bandlücken.

| Experiment | Größe (103) / nm | Größe (110) / nm | Aspekt- verhältnis | Bandlücke / nm | Bandlücke / eV |
|-------------|---------------------|---------------------|-----------------------|-------------------|-------------------|
| B2-1 | 4(2) | 6(2) | 0,67 | 458(5) | 2,71(2) |
| B2-2 | 4(2) | 10(2) | 0,40 | 461(5) | 2,69(2) |
| B2-3 | 4(2) | 9(2) | 0,44 | 461(5) | 2,69(2) |

Die Ergebnisse zeigen, dass PAS auch in wässrigen Dispersionen das Partikelwachstum von PbBiO_2Br wirkungsvoll begrenzen. Auch zeigte sich, dass das Partikelwachstum entlang der c -Achse stärker beeinflusst wird als jenes entlang a/b . Daraufhin wurde die PAS-Konzentration schrittweise erhöht, um zu ergründen, ob höhere PAS-Mengen das Wachstum entlang a/b stärker beeinflussen können. Dabei sollte vor allem die erhöhte Viskosität konzentrierter PAS-Lösungen ausgenutzt werden, um kleinere PbBiO_2Br -Nanopartikel zu erhalten.

Zunächst wurde die PAS-Konzentration auf 100 mg/ml verdoppelt. Nach der Partikelreinigung wurden hellgelbe Pulver erhalten. Die XRD-Analyse bestätigte, dass PbBiO_2Br -Nanopartikel gebildet wurden (Abbildung 5.31). Auch bei diesen Proben zeigten sich im Pulverdiffraktogramm sehr breite Reflexe, wodurch eine sinnvolle Indizierung nicht durchführbar war. Eine Berechnung der Partikelgröße war nach Vergleich mit **R** jedoch möglich. Diese ergab, dass sich Partikel ähnlicher Größe bildeten. Auch hier wurde wieder eine starke Anisotropie der Partikelmorphologie festgestellt (Tabelle 5.10).

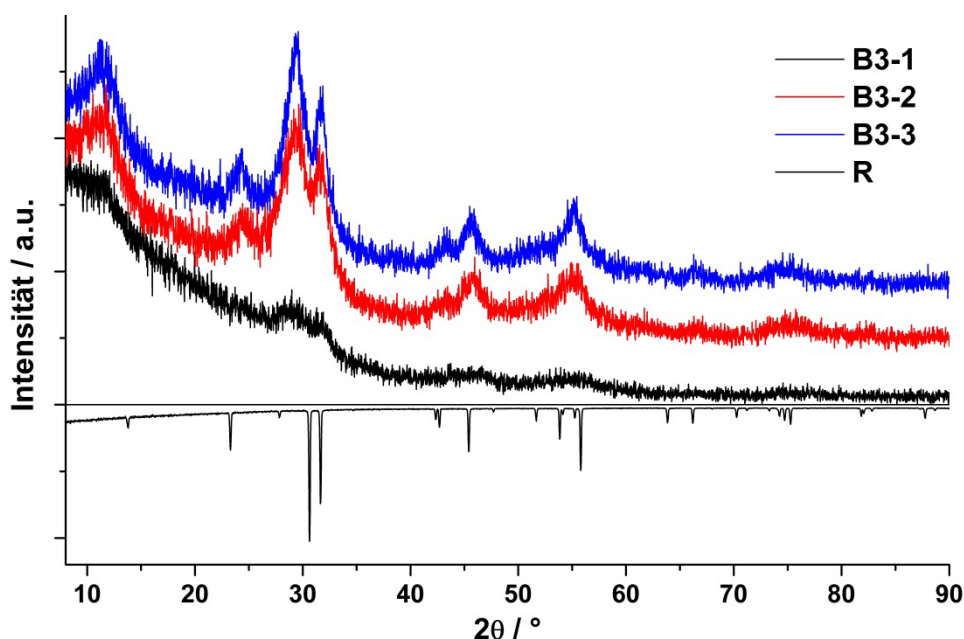


Abbildung 5.31: Pulverdiffraktogramme von PbBiO_2Br -Nanopartikeln, synthetisiert in Anwesenheit von PAS ($\beta = 100 \text{ mg/ml}$) bei unterschiedlichen Temperaturen. Ansatz **B3-1** zeigt nur relativ schwache Reflexe.

Die Bestimmung der optischen Bandlücken ergab, dass sich diese nur geringfügig innerhalb der Versuchsreihe unterscheiden. Ansatz **B3-1** zeigte mit $2,74(2) \text{ eV}$ ($= 451(5) \text{ nm}$) die energetisch größte Bandlücke, Ansatz **B3-3** mit $2,70(2) \text{ eV}$ ($= 459(5) \text{ nm}$) die geringste (Tabelle 5.10). Dieser Unterschied liegt jedoch innerhalb der Bestimmungsgenauigkeit und ist somit nicht signifikant. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da die Partikel ähnliche Größen aufweisen.

Tabelle 5.10: Übersicht über die berechneten Kristallitgrößen und der optischen Bandlücken von PbBiO_2Br bei der Verwendung von PAS ($\beta = 100 \text{ mg/ml}$) als Wachstumsbegrenzer.

| Experiment | Größe (103) / nm | Größe (110) / nm | Aspekt- verhältnis | Bandlücke / nm | Bandlücke / eV |
|-------------|---------------------|---------------------|-----------------------|-------------------|-------------------|
| B3-1 | 3(2) | 9(2) | 0,33 | 451(5) | 2,74(2) |
| B3-2 | 4(2) | 6(2) | 0,66 | 456(5) | 2,72(2) |
| B3-3 | 5(2) | 8(2) | 0,63 | 459(5) | 2,70(2) |

Auch wurde die Wachstumsrichtung der Kristallite ähnlich effektiv wie bei geringerer PAS-Konzentration beeinflusst.

Daraufhin wurde die Tensid-Konzentration erneut verdoppelt und betrug nun 200 mg/ml . Die erhaltenen hellgelben Pulver wurden mittels Pulverdiffraktometrie und DRS charakterisiert.

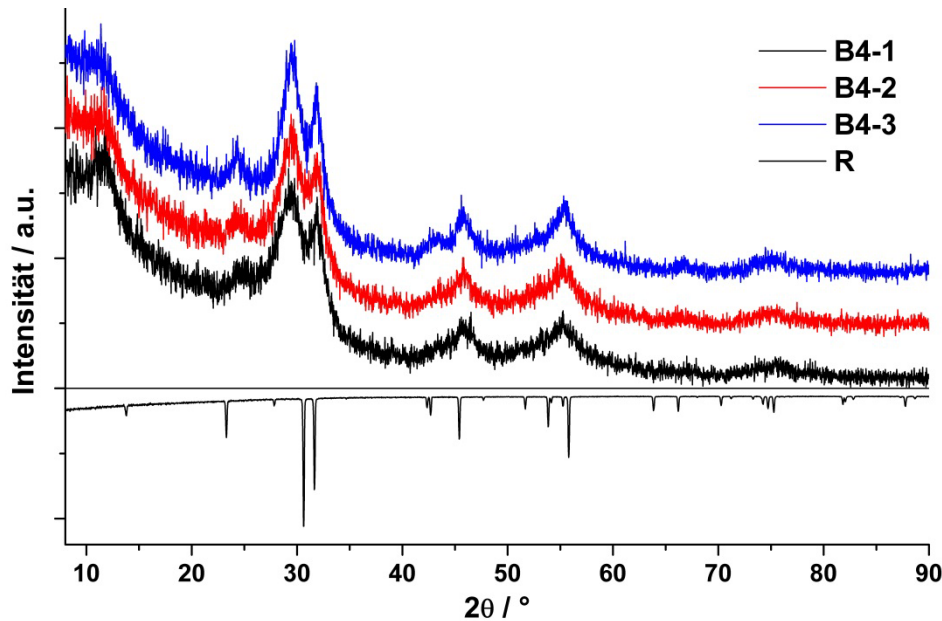


Abbildung 5.32: Röntgenpulverdiffraktogramme von PbBiO_2Br -Nanopartikeln hergestellt in Anwesenheit von PAS mit der Konzentration $\beta = 200 \text{ mg/ml}$.

Alle Diffraktogramme zeigen breite Reflexe mit ähnlichen Halbwertsbreiten (Abbildung 5.32). Die Größenbestimmung mittels Scherrer-Gleichung liefert dementsprechend Partikel mit ähnlicher Größe. Auch die Auswertung der optischen Reflexionsspektren ergab, dass sich die optischen Bandlücken dieser Partikel praktisch nicht unterscheiden (Tabelle 5.11).

Tabelle 5.11: Übersicht über die berechneten Größen und Bandlücken bei PbBiO_2Br -Partikeln, die in Anwesenheit von PAS mit einer Konzentration von $\beta = 200 \text{ mg/ml}$ hergestellt wurden.

| Experiment | Größe (103) / nm | Größe (110) / nm | Aspekt- verhältnis | Bandlücke / nm | Bandlücke / eV |
|-------------|---------------------|---------------------|-----------------------|-------------------|-------------------|
| B4-1 | 4(2) | 7(2) | 0,57 | 454(5) | 2,73(2) |
| B4-2 | 5(2) | 6(2) | 0,83 | 454(5) | 2,73(2) |
| B4-3 | 5(2) | 8(2) | 0,63 | 458(5) | 2,71(2) |

Des Weiteren konnte auch bei diesen Proben eine Indizierung der Reflexe aufgrund des schlechten Signal-zu-Rauschen-Verhältnisses und der breiten Reflexe nicht sinnvoll durchgeführt werden.

Die weitere Erhöhung des PAS-Gehalts auf 300 mg/ml ergab ein ähnliches Bild. Die Pulverdiffraktometrie lieferte bei allen Proben stark verrauschte Diffraktogramme mit breiten Reflexen (Abbildung 5.33).

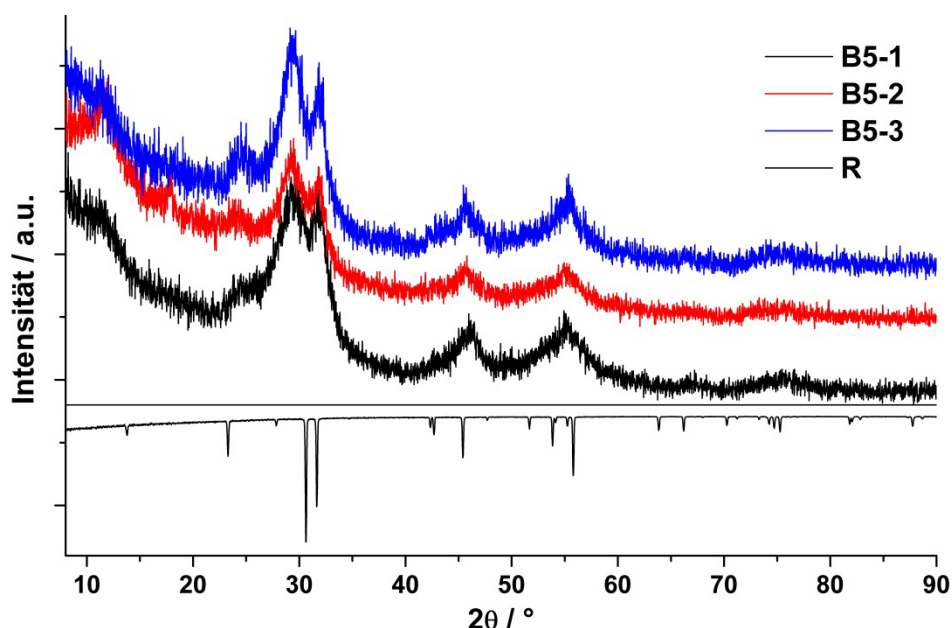


Abbildung 5.33: XRD-Aufnahmen von PbBiO_2Br -Nanopartikeln mit erhöhter PAS-Konzentration ($\beta = 300 \text{ mg/ml}$).

Man erhielt bei allen Synthesetemperaturen Nanopartikel mit ähnlicher Größe und nahezu gleicher optischer Bandlücke (Tabelle 5.12).

Tabelle 5.12: Berechnete Bandlücken und Partikelgrößen der PbBiO_2Br -Nanopartikel in Anwesenheit von PAS erhöhter Konzentration ($\beta = 300 \text{ mg/ml}$).

| Experiment | Größe (103) / nm | Größe (110) / nm | Aspekt- verhältnis | Bandlücke / nm | Bandlücke / eV |
|-------------|---------------------|---------------------|-----------------------|-------------------|-------------------|
| B5-1 | 3(2) | 6(2) | 0,50 | 454(5) | 2,73(2) |
| B5-2 | 3(2) | 8(2) | 0,38 | 459(5) | 2,70(2) |
| B5-3 | 3(2) | 7(2) | 0,43 | 461(5) | 2,69(2) |

Daraufhin wurden Experimente mit sehr hoher PAS-Konzentration ($\beta = 400 \text{ mg/ml}$) durchgeführt. Es entstand ein hellgelber Feststoff. Die pulverdiffraktometrische Auswertung ergab, dass sich PbBiO_2Br -Nanopartikel sehr kleiner Größe bildeten (Abbildung 5.34). Ansatz **B6-1** zeigte im Vergleich zu den anderen Proben breitere Reflexe, was die Entstehung von kleineren Partikeln belegt.

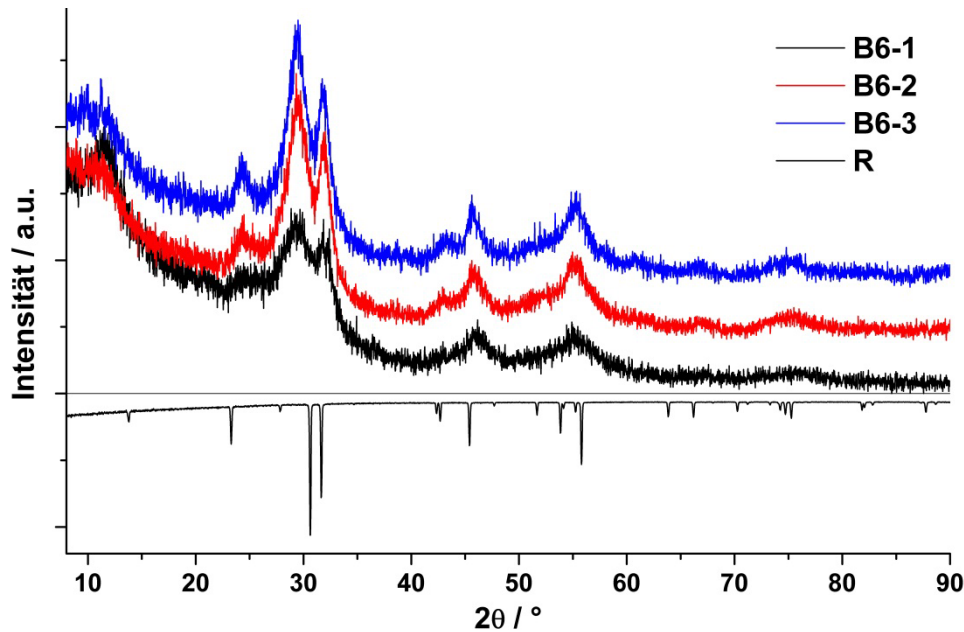


Abbildung 5.34: Diffraktogramme von PbBiO_2Br -Nanopartikeln, welche in Anwesenheit von PAS der Konzentration $\beta = 400 \text{ mg/ml}$ hergestellt wurden. Das schlechte Signal-zu-Rauschen-Verhältnis entsteht aufgrund von kleinen Nanokristalliten.

Die Bestimmung der optischen Bandlücke machte deutlich, dass bei Ansatz **B6-1** im Vergleich zu den Proben **B6-2** und **B6-3** eine leichte Blauverschiebung der Lichtabsorption feststellbar ist (Tabelle 5.13). Auch dieses Verhalten zeigt die Entstehung kleinerer Nanopartikel bei hohen PAS-Konzentrationen und niedrigen Synthesetemperaturen. Im Vergleich zu vorherigen Experimenten können somit tendenziell kleinere Partikel erzeugt werden. Allerdings ist die Abhängigkeit von der Synthesetemperatur, wie auch die geringe Abweichung der optischen Bandlücken bei vorherigen Experimenten mit PAS zeigt, nur gering.

Tabelle 5.13: Übersicht über die erhaltenen Partikelgrößen und Bandlücken bei PbBiO_2Br -Nanopartikeln, die in konzentrierten PAS-Lösungen ($\beta = 400 \text{ mg/ml}$) synthetisiert wurden.

| Experiment | Größe (103) / nm | Größe (110) / nm | Aspekt- verhältnis | Bandlücke / nm | Bandlücke / eV |
|-------------|---------------------|---------------------|-----------------------|-------------------|-------------------|
| B6-1 | 3(2) | 6(2) | 0,50 | 448(5) | 2,77(2) |
| B6-2 | 4(2) | 9(2) | 0,44 | 454(5) | 2,73(2) |
| B6-3 | 4(2) | 8(2) | 0,50 | 454(5) | 2,73(2) |

Aufgrund dieser Befunde wurden PbBiO_2Br -Nanopartikel in stark konzentrierter PAS-Lösung ($\beta = 800 \text{ mg/ml}$) hergestellt. Diese PAS-Menge entspricht dem 15-fachen an PbBiO_2Br . Aufgrund des hohen Polymeranteils stieg die Viskosität der Dispersion bei

Raumtemperatur merklich an. XRD-Analysen verdeutlichen, dass sich bei allen Versuchsansätzen PbBiO_2Br -Partikel bildeten. Erstmals zeigten sich bei dieser Versuchsreihe Veränderungen an den Reflexhöhen der Pulverdiffraktogramme. Bisher war der höchste und integral intensivste Reflex der (103)-Reflex, gefolgt vom (110)-Reflex. Dies ist bei Ansatz **B7-3** der Fall. Allerdings zeigen die Diffraktogramme von Ansatz **B7-1** und **B7-2**, dass der (110)-Reflex höher als der (103)-Reflex ist (Abbildung 5.35). Betrachtet man allerdings die integralen Peak-Intensitäten, ist der (103)-Reflex weiterhin der intensivste Reflex, gefolgt vom (110)-Reflex.

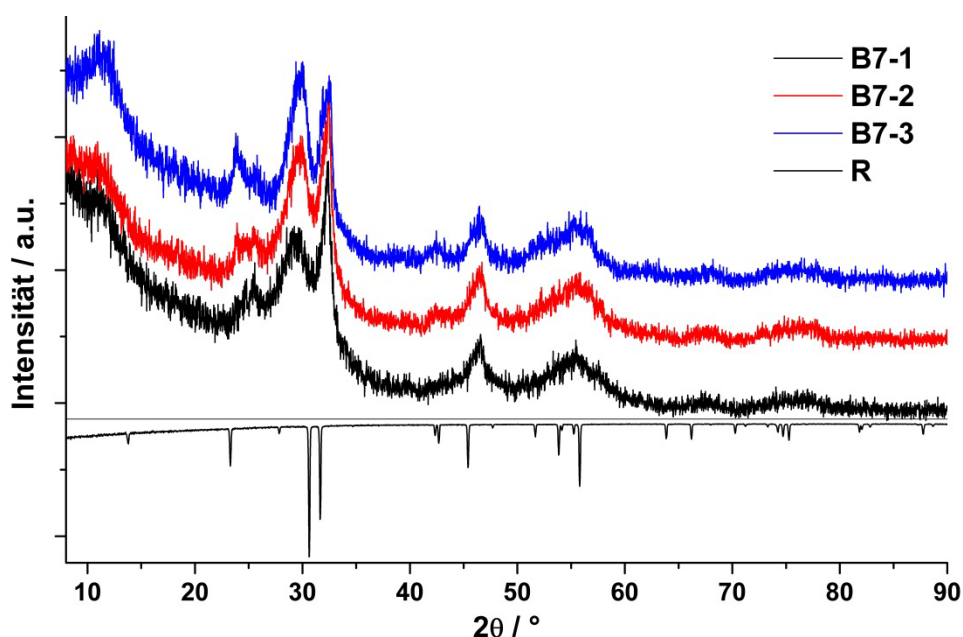


Abbildung 5.35: XRD-Analyse der Ansätze **B7-1**, **B7-2** und **B7-3**. Alle Proben zeigen das Auftreten sehr kleiner PbBiO_2Br -Nanopartikel. Die PAS-Konzentration wurde mit $\beta = 800 \text{ mg/ml}$ sehr hoch gewählt.

Betrachtet man die aus den Halbwertsbreiten dieser Reflexe berechneten Kristalldimensionen, erkennt man, dass die Partikel aus Ansatz **B7-1** und **B7-2** mit 2 nm bzw. 3 nm die geringste Plättchendicke aufweisen. Die Partikeldimension in a/b -Richtung hingegen ist bei allen Partikeln dieser Versuchsreihe nahezu identisch. Betrachtet man die optischen Bandlücken dieser Partikel, zeigt sich hier ein ähnliches Bild. Ansatz **B7-1** weist eine um ca. 0,5 eV größere Bandlücke auf als das Bulkmaterial. Die Ansätze **B7-2** und **B7-3** zeigen eine tendenziell niedrigere Bandlücke als **B7-1**, jedoch liegen sie mit 2,78(2) eV und 2,76(2) eV ebenfalls weit über der Bandlücke der Bulkpartikel (Tabelle 5.14).

Tabelle 5.14: Berechnete Partikelgrößen und Bandlücken bei PbBiO₂Br-Nanopartikeln, die aus stark konzentrierten PAS-Lösungen synthetisiert wurden ($\beta = 800$ mg/ml).

| Experiment | Größe (103) / nm | Größe (110) / nm | Aspekt- verhältnis | Bandlücke / nm | Bandlücke / eV |
|-------------|---------------------|---------------------|-----------------------|-------------------|-------------------|
| B7-1 | 2(2) | 10(2) | 0,20 | 439(5) | 2,82(2) |
| B7-2 | 3(2) | 9(2) | 0,33 | 446(5) | 2,78(2) |
| B7-3 | 5(2) | 9(2) | 0,56 | 449(5) | 2,76(2) |

Betrachtet man zusammenfassend die optischen Bandlücken aller Partikel, die in wässriger Dispersion hergestellt wurden, wird deutlich, dass bei höheren PAS-Konzentrationen und niedrigeren Synthesetemperaturen die Blauverschiebung der Absorption stärker ausgeprägt ist (Abbildung 5.36).

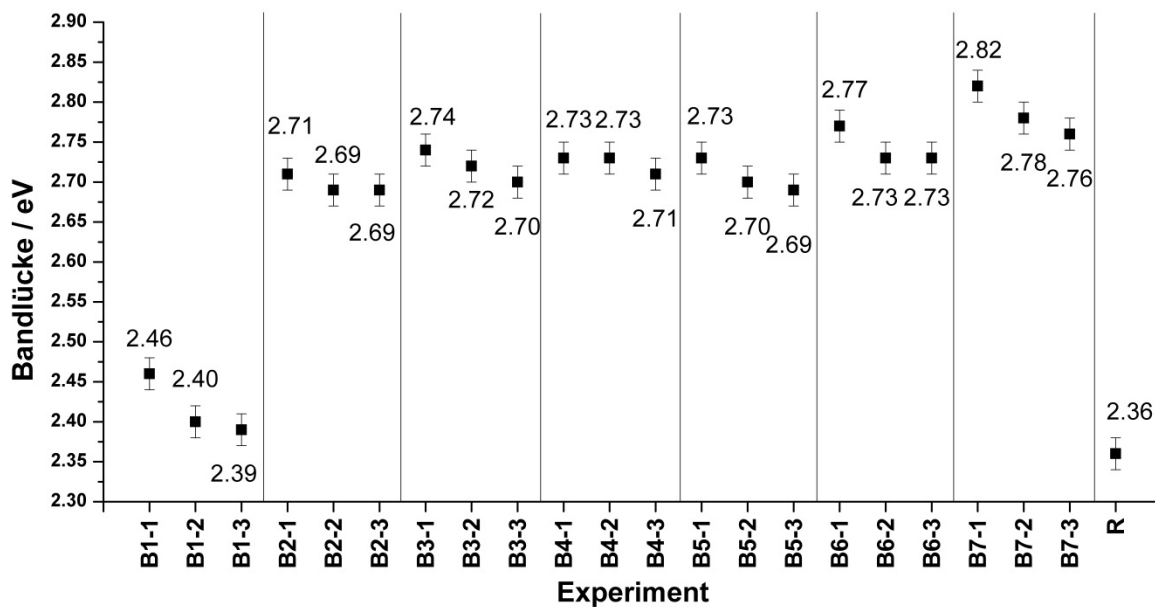


Abbildung 5.36: Vergleich der Bandlücken der Versuche mit PAS. Tendenziell erhält man bei höheren PAS-Konzentrationen Partikel mit größeren Bandlücken. Im Vergleich zu Partikeln ohne PAS (**B1-1**, **B1-2**, **B1-3** und **R**) liegen diese signifikant höher, was auf die Bildung kleinerer PbBiO₂Br-Nanopartikel zurückzuführen ist.

Allerdings weichen die Bandlücken besonders bei geringen und mittleren PAS-Konzentrationen nur unwesentlich voneinander ab (Abbildung 5.36). Am deutlichsten ist der Einfluss von PAS zu sehen, wenn man die Ansätze mit (**B2-1** bis **B7-3**) und ohne (**B1-1** bis **B1-3**) Polymer vergleicht. Die Bandlücken unterscheiden sich dabei um bis zu ca. 0,4 eV. In ähnlicher Weise verhalten sich die berechneten Partikelgrößen dieser Ansätze. Allerdings kann auch bei diesen Partikeln keine

Abhängigkeit der Bandlücke vom Aspektverhältnis festgestellt werden (Abbildung A 1).

Die spezifische Oberfläche der bei 80°C hergestellten Partikel benimmt mit steigender PAS-Konzentration ab (Abbildung 5.37). Allerdings wird der Referenzwert für die Oberfläche von Bulkpartikeln nicht erreicht.

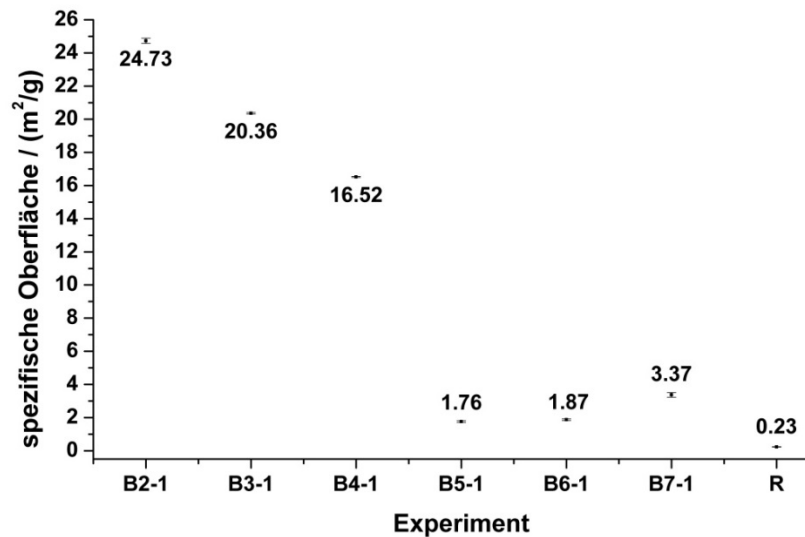


Abbildung 5.37: Spezifische Oberfläche von PbBiO_2Br -Nanopartikeln der Experimente B2-1 bis B7-1. Die Oberfläche nimmt dabei mit steigender PAS-Konzentration ab.

Des Weiteren untersuchte man bei ausgewählten Ansätzen die Anwesenheit von PAS mit Hilfe von IR-Spektroskopie. Dabei war festzustellen, dass in allen Ansätzen noch PAS an den Partikeln haftet (Abbildung 5.38).

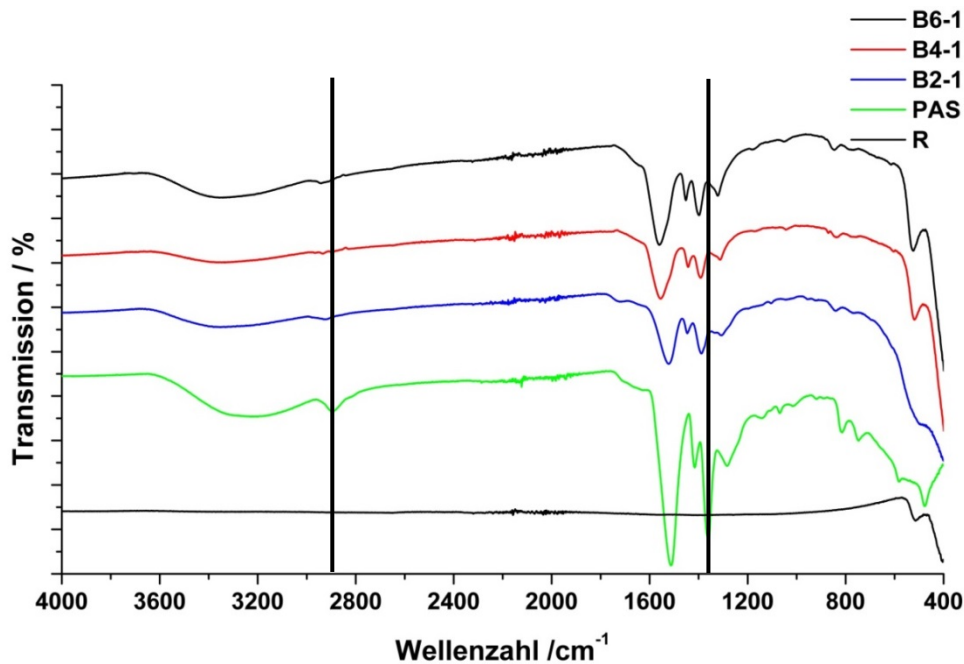


Abbildung 5.38: FTIR-Spektren ausgewählter PAS-haltiger PbBiO₂Br-Nanopartikel. Die charakteristischen PAS-Absorptionsbanden finden sich in allen Proben wieder. Zum Vergleich wurden die PbBiO₂Br-Bulk-Spektren und das PAS-Spektrum aufgenommen.

Die C-H-Streckschwingungen (2900 cm^{-1}), CH₂-Wippschwingungen (1360 cm^{-1}) und C-O-Streckschwingungen (1520 cm^{-1}) von PAS sind in Proben mit Nanopartikeln zu höheren Wellenzahlen verschoben. Die C-H-Streckschwingung wird bei den Ansätzen **B2-1**, **B4-1** und **B6-1** bei 2940 cm^{-1} beobachtet, die Wippschwingung bei 1390 cm^{-1} und die C-O-Streckschwingung bei 1560 cm^{-1} . Dieses Verhalten lässt auf eine intensive Wechselwirkung der PAS-Moleküle mit den PbBiO₂Br-Nanopartikeln schließen. Allerdings kann mit den vorliegenden Messergebnissen nicht auf die Zahl der PAS-Moleküle pro Nanopartikel geschlossen werden. Diesbezüglich müssen weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

Da alle mit PAS hergestellten Partikel jedoch ähnliche Größen und Bandlücken zeigten, wurden lediglich ausgewählte Proben exemplarisch für die gesamte Versuchsreihe bezüglich ihrer photokatalytischen Eigenschaften untersucht (Abbildung 5.39).

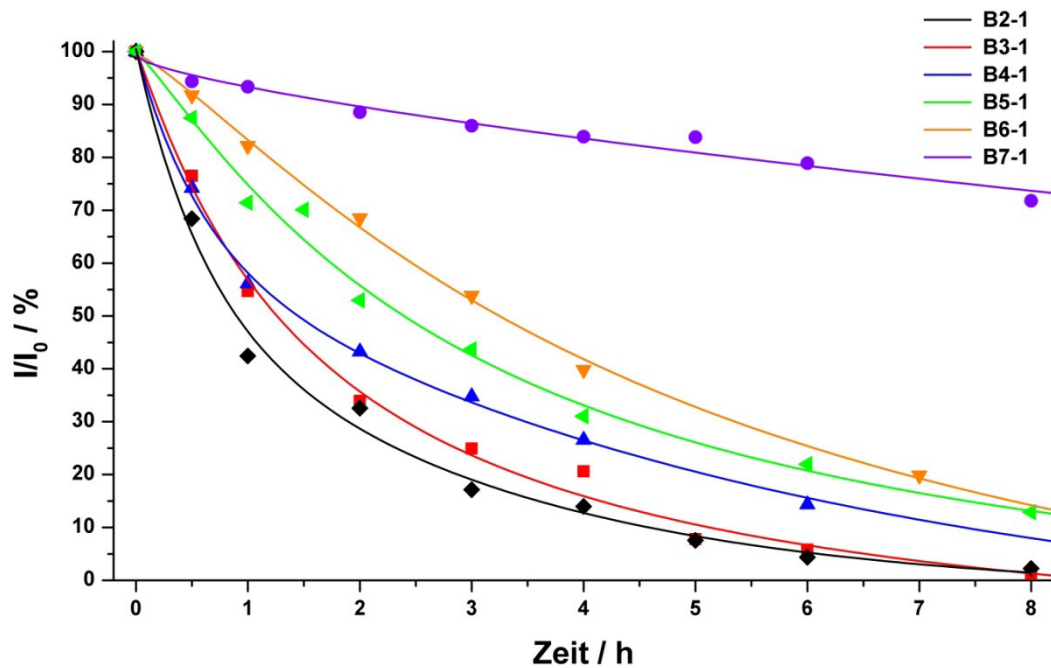


Abbildung 5.39: Verlauf des photokatalytischen *MB*-Abbaus durch PbBiO_2Br -Nanopartikel. Die Proben wurden in unterschiedlichen PAS-Konzentrationen bei ansonsten gleichen Versuchsparametern hergestellt. Ansatz **B7-1** zeigte die schlechteste photokatalytische Leistung, Partikel aus Ansatz **B2-1** und **B3-1** zeigten die besten Leistungen.

Die Auswertung der Photokatalysetestes ergab, dass die Ansätze **B2-1** und **B3-1** *MB* am schnellsten vollständig abbauten. Mit steigender PAS-Konzentration nahm die photokatalytische Aktivität ab. Partikel aus Ansatz **B7-1** zeigten dementsprechend nur eine äußerst geringe photokatalytische Aktivität.

5.3.4 Diskussion und Zusammenfassung der Ergebnisse

Die in diesem Kapitel beschriebenen Experimente zeigen, dass PbBiO_2Br in Dispersionen aus EG und H_2O hergestellt werden kann. Dabei wurde festgestellt, dass in beiden Dispersionsmitteln plättchenförmige Nanopartikel entstehen. TEM Aufnahmen dieser Ansätze zeigen, dass diese polydispersen Plättchen größere Agglomerate bilden. Daher ist es extrem schwierig, isolierte Partikel zu erhalten und diese zu vermessen. Somit eignet sich diese Methode nicht, um Aussagen zur Partikelgröße zu treffen. Mit Hilfe der Scherrer-Gleichung kann jedoch aus den XRD-Daten die Partikelgröße bestimmt werden. Die Diffraktogramme der Nanopartikel weisen dabei zwei Reflexgruppen mit unterschiedlichen Halbwertsbreiten auf. Wie aus den XRD-Daten ersichtlich und durch TEM-Aufnahmen bestätigt, bestehen die erhaltenen PbBiO_2Br -Pulver aus plättchenartigen Nanopartikeln. Allerdings zeigen die Diffraktogramme Peaks mit großen Halbwertsbreiten, was eine Indizierung erschwert bzw. bei den Ansätzen mit PAS unmöglich macht. Vergleicht man jedoch die erhaltenen Reflexe mit den Peaks der Referenz **R**, so können zumindest die beiden intensivsten Peaks, der (103)- und der (110)-Reflex, ermittelt werden. Weiterhin kommt man dadurch zu dem Ergebnis, dass die Partikel entlang der *c*-Achse bei allen Dispersionsmedien im Wachstum gehemmt werden, während die Partikel entlang *a/b* größere Flächen ausbilden können. Somit erfolgt die Größenbestimmung der Partikel separat anhand der Halbwertsbreiten der (103)- und der (110)-Reflexe.

Vergleicht man die EG-Ansätze untereinander, wird der Einfluss der Syntheseparameter auf die Partikelgröße deutlich. Niedrige Synthesetemperaturen und kurze Reaktionszeiten bedingen erwartungsgemäß kleine PbBiO_2Br -Nanopartikel. Synthesen in H_2O ergeben, aufgrund der im Vergleich zu EG verringerten Koordinationsfähigkeit, größere Partikel. Dies bestätigen auch die Messungen der spezifischen Oberfläche. Hier weisen Nanopartikel, die in wässrigen Dispersionen ohne Tenside hergestellt wurden, wesentlich geringere Oberflächen auf als die entsprechenden EG-Ansätze. Auch fällt die spezifische Oberfläche sowohl in wässrigen als auch in EG-Dispersionen mit steigender Synthesetemperatur, was das Wachstum der Nanopartikel belegt.

Experimente, die bei höheren Temperaturen durchgeführt wurden, enthalten Partikel, die bevorzugt entlang der *a/b*-Richtung wachsen. Bei tieferen Temperaturen ist

dieses bevorzugte Wachstum, wie aus den ermittelten Partikelgrößen ersichtlich ist, geringer ausgeprägt.

Bei Versuchsreihen ohne PAS erhält man die kleinsten Partikel in EG-Dispersionen bei niedrigen Temperaturen und kurzen Syntheszeiten. Phasenreine Produkte ergeben sich bei niedrigen Temperaturen erst nach einer Reaktionszeit von 72 h. Die mit Hilfe von DRS-Daten erhaltenen Bandlücken der Partikel zeigen, dass eine Blauverschiebung der Lichtabsorption von bis zu 0,31 eV (**A2-1** vs. **R**) auftritt. Mit zunehmender Partikelgröße ist diese Blauverschiebung weniger deutlich ausgeprägt. So misst man beispielsweise bei Partikeln des Ansatzes **A3-4** eine Blauverschiebung der Absorbanz von 0,2 eV.

Darüber hinaus ergaben IR-spektroskopische Messungen und TG-Analysen, dass EG auch nach dem Reinigungsschritt noch in geringen Mengen an den Partikeln haftet. EG-haltige Proben färben sich bei Bestrahlung mit Licht unter Sauerstoffausschluss schwarz. Diese Verfärbung wird zudem bei Bulk-Partikeln beobachtet, die in EG dispergiert und mit Licht bestrahlt wurden. Dieses Phänomen wurde in ähnlicher Form bei der Belichtung von BiBr_3 , welches in EG gelöst wurde, beobachtet.^[159] Luz und Feldmann wiesen dabei nach, dass kolloidales Bi gebildet wurde. Dies bedeutet für das vorliegende System, dass in Anwesenheit von EG, sei es als Rest an den Partikeln haftend oder als Dispersionsmittel, der Photokatalysator mit einer Schicht von Bi überzogen und damit photokatalytisch unwirksam wird. Partikel, die in H_2O hergestellt werden, zeigen diese Reaktion weder als Trockensubstanz noch in wässrigen Dispersionen. Sie sind jedoch, verglichen mit den in EG hergestellten Nanopartikeln, etwas größer, da H_2O das Partikelwachstum nur unzureichend limitiert. Weiterhin weisen diese Partikel eine geringe Blauverschiebung der Lichtabsorption auf.

Vergleicht man die photokatalytische Aktivität der Ansätze **A2-1** (EG) und **B1-1** (H_2O) miteinander, zeigt sich, dass die kleineren EG-haltigen Nanopartikel *MB* schneller zerstören als die größeren in H_2O -hergestellten Partikel. Des Weiteren adsorbieren die Nanopartikel *MB*, was aufgrund der gesteigerten spezifischen Oberfläche verglichen mit Bulkpartikeln nachvollziehbar ist.

Synthetisiert man die Nanopartikel in Gegenwart von PAS, erhält man bei beiden Dispersionsmitteln PbBiO_2Br -Partikel mit ähnlicher Partikelgröße und photokatalytischer Aktivität. Im direkten Vergleich mit anderen durch die Dispersionsmethode hergestellten Partikeln, weisen diese Partikel die größte

Blauverschiebung der Lichtabsorption sowie die photokatalytisch aktivsten Nanopartikel auf. Diese Eigenschaften sind unabhängig vom Dispersionsmittel und demnach auf den Einsatz von PAS zur Größenreduktion der Partikel zurückzuführen. Diese Größenbegrenzung ist in wässrigen Systemen bei geringer PAS-Konzentration gegeben.

Des Weiteren zeigen die Experimente mit steigendem PAS-Gehalt, dass das Kristallwachstum entlang der *c*-Achse durch höhere PAS-Konzentrationen wesentlich stärker beeinträchtigt wird als entlang *a/b*. Wie bereits in der Literatur bekannt ist, bildet PAS in H₂O netzartige Strukturen.^[164, 165] In diesen entsteht Nano-PbBiO₂Br. Je mehr PAS in H₂O gelöst wird, desto engmaschiger ist das gebildete Netz. Dieses entsteht um die dispergierten Bi₅O(OH)₉(NO₃)₄-Präkursor und generiert voneinander mehr oder minder getrennte Reaktionszentren (Abbildung 5.40). Pb²⁺- und Br⁻-Ionen hingegen liegen in gelöster Form vor und reagieren an den Reaktionszentren zu PbBiO₂Br-Nanopartikeln.

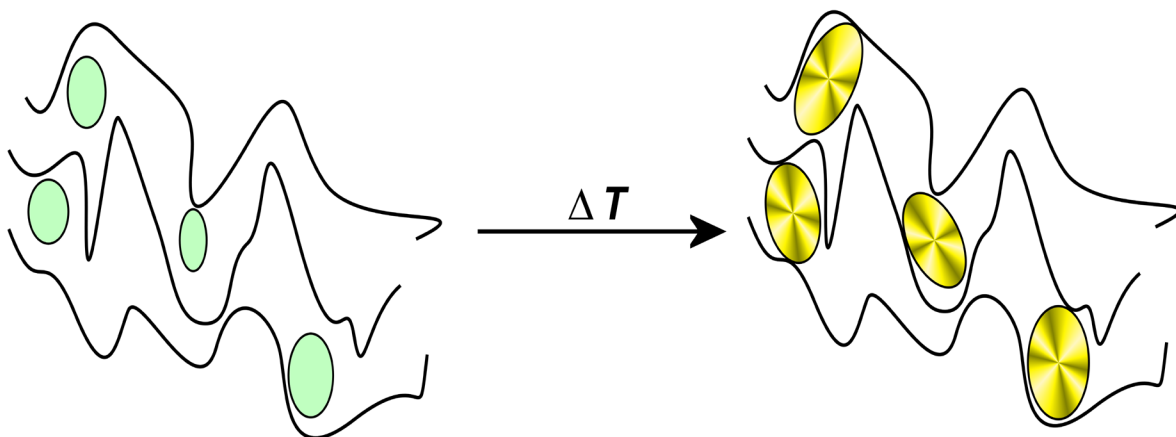


Abbildung 5.40: Schematische Darstellung der Bildung von PbBiO₂Br-Nanopartikeln im PAS-Pseudonetzwerk.

Eine Erhöhung der PAS-Konzentration bewirkt, dass sich der relative PAS-PAS-Abstand verringert. Dadurch verringert sich auch die Maschenbreite des Pseudonetzwerks. Da sich das Netzwerk um die Bi₅O(OH)₉(NO₃)₄-Präkursoren ausbildet, werden diese in der Folge besser voneinander separiert. Dadurch werden die entstehenden PbBiO₂Br-Partikel besser separiert, weswegen kleinere Nanopartikel entstehen (Abbildung 5.41).

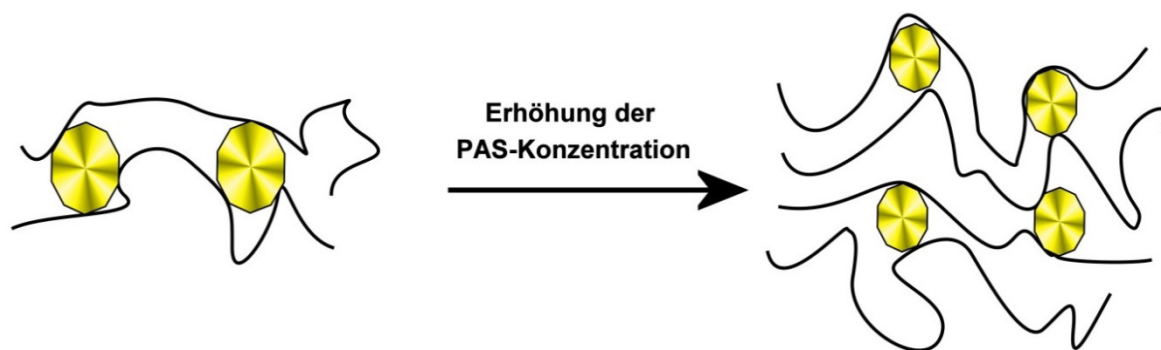


Abbildung 5.41: Schematische Darstellung des Einflusses der PAS-Konzentration auf die Größe der gebildeten PbBiO_2Br -Nanopartikel. Wird die Konzentration der Polymere erhöht, erhält man kleinere Nanopartikel.

Dieser Effekt ist im vorliegenden System nur schwach ausgeprägt, jedoch zeigen gerade die Experimente bei niedrigeren Synthesetemperaturen, dass höhere PAS-Konzentrationen etwas kleinere PbBiO_2Br -Nanopartikel ergeben. Bei diesen Temperaturen sind die PAS-Ketten noch relativ unflexibel und die Diffusionsgeschwindigkeiten relativ gering, somit können relativ starke Netzwerke aufgebaut werden. Die Partikel wachsen zwischen die Polymerstränge hinein, wodurch die ausgeprägte Plättchenform der Partikel zustande kommt. Findet die Synthese aber bei 140°C statt, werden die Acrylat-Polymere flexibler und das Dispersionsmittel H_2O befindet sich im überhitzten Zustand. Das gerade besprochene PAS-Pseudonetzwerk ist daher flexibler und hemmt das Kristallwachstum entlang der c -Achse weniger stark als es bei tieferen Temperaturen der Fall ist.

Daher ist eine feine Verteilung der Präkursor vor der eigentlichen Reaktion für die spätere Partikelgröße von entscheidender Bedeutung. Diese ist in wässrigen Systemen ohne PAS geringer ausgeprägt als in PAS-haltigen oder aus EG bestehenden Dispersionen.

Interessanterweise ergab die Bestimmung der spezifischen Oberfläche, dass diese mit zunehmender PAS-Konzentration abnimmt. Dieses Ergebnis war, basierend auf bisherigen Erfahrungen, zunächst überraschend. Aufgrund ähnlicher Partikelgrößen hätte man für alle Proben auch ähnliche Werte für die spezifische Oberfläche erwartet. Dieses Verhalten ist jedoch auch erklärbar und dem Einfluss von PAS zuzuschreiben. Wegen der PAS-Moleküle, die an den Partikeln haften und die mittels IR-Spektroskopie in allen Proben gefunden wurden, wird die Partikeloberfläche bei niedrigen PAS-Gehalten teilweise blockiert. Erhöht man nun den PAS-Anteil in der Dispersion, können sich mehr Moleküle an PbBiO_2Br anlagern. Bei sehr hohen Polymer-Konzentrationen werden die Nanopartikel in PAS eingebettet. Dadurch sinkt

die mit BET messbare spezifische Oberfläche der Partikel auf vergleichsweise kleine Werte. Auf diese Weise lässt sich der beobachtete Abfall der spezifischen Oberfläche erklären, welcher bei einer PAS-Konzentration größer als 300 mg/ml besonders stark ausgeprägt ist. Da diese Problematik auch direkt die Verwendung der Partikel als Photokatalysatoren beeinträchtigen könnte, wurden die entsprechenden Proben auf diese Eigenschaft hin getestet.

Die Untersuchung der photokatalytischen Aktivität dieser Partikel zeigte, dass Partikel, die mit PAS hergestellt wurden, *MB* am schnellsten abbauten. Dies ist sowohl bei Partikeln aus EG- als auch aus H₂O-Dispersionen der Fall. Allerdings zeigte sich, dass mit zunehmender PAS-Menge bei nahezu gleichbleibender Partikelgröße die Aktivität der Partikel merklich abnimmt. Dieser Effekt ist bei geringen PAS-Konzentrationen weniger deutlich ausgeprägt, führt aber bei stark erhöhten PAS-Mengen zur massiven Beeinträchtigung der photokatalytischen Aktivität der Nanopartikel. Diese Beobachtung spricht für die Ausbildung und Anlagerung des PAS-Pseudonetzes an PbBiO₂Br. Dadurch ist die Oberfläche der Nanopartikel mit PAS bedeckt. Werden nun aufgrund von Licht Elektronen-Loch-Paare im Halbleiter gebildet, findet deren Übertragung von der PbBiO₂Br-Oberfläche auf die Farbstoffmoleküle nur zum geringen Teil statt. Dies bestätigen die sehr schlechten photokatalytischen Eigenschaften der Partikel aus Ansatz **B7-1** im Vergleich zu den anderen.

Darüber hinaus zeigten auch diese Partikel eine starke Tendenz, größere Agglomerate zu bilden. Daraufhin versuchte man, eine weitere Möglichkeit zur Synthese von PbBiO₂Br-Nanopartikeln zu finden, da bisherige Partikel nur geringfügig bessere photokatalytische Eigenschaften zeigen als Bulkpartikel.

Da aus den Experimenten mit der Dispersionsmethode gezeigt wurde, dass aus EG synthetisierte Partikel nicht für photokatalytische Zwecke geeignet sind, muss auf die Verwendung von EG verzichtet und stattdessen H₂O als Lösungsmittel verwendet werden. Deshalb wird die Wachstumsbegrenzung mit Hilfe von PAS bewerkstelligt. Dies erlaubt auch die Verwendung von kationischen Co-Tensiden. Dadurch wird der oben erwähnte Aufbau von Tensid-Netzwerken unterstützt und der Partikelagglomeration entgegengewirkt. Man forcierte daher die Darstellung von PbBiO₂Br mittels Präzipitation aus zwei Lösungen mit stark unterschiedlichen pH-Werten.

5.4 Präzipitationsmethode

In der Literatur wird vereinzelt berichtet, dass PAS mit kationischen Tensiden netzwerkartige Strukturen bildet.^[166] Aufgrund dessen wurde versucht, diese Strukturen für die Synthese von PbBiO_2Br -Nanopartikeln zu verwenden, um Größenkontrolle und Dispersität weiter zu verbessern. Wie bereits erwähnt, liefert die Dispersionsmethode Nanopartikel kleiner Dimensionen, wenn PAS der Dispersion zugegeben wird. Das PAS-Netzwerk bildet sich somit um die Präkursorpartikel herum und begrenzt das Partikelwachstum. Die Präzipitationsmethode geht jedoch vom umgekehrten Weg aus, d.h. zuerst bildet sich das PAS-Netzwerk, indem Pb^{2+} -Ionen in Lösung vorliegen. Damit würden PbBiO_2Br -Nanopartikel entlang den von PAS und den kationischen Tensiden aufgebauten Strukturen wachsen.

Da es in der Literatur bisher keinerlei Vorarbeiten hinsichtlich der Präzipitation von PbBiO_2Br gibt, mussten die Versuchsparameter, die zur Produktbildung führen, festgelegt werden (siehe auch Kapitel 4.3).

5.4.1 Einfluss der PAS-Konzentration

Zunächst wurde die Reaktion ohne die Zugabe von Tensiden in H_2O durchgeführt, um das Partikelwachstum ohne Größenbegrenzung zu erhalten. Wie bei der Dispersionsmethode beobachtet, erwartete man auch bei dieser Syntheseroute Nanopartikel.

Pulverdiffraktometrische Aufnahmen der erhaltenen gelben Nanopartikel zeigten, dass sich PbBiO_2Br -Nanopartikel wie erwartet bei dieser Reaktion auch ohne Tenside bildeten. Werden diese Partikel für 4 Tage bei $650\text{ }^\circ\text{C}$ getempert, bilden sich Bulkpartikel mit scharfen Reflexen im XRD (Abbildung 5.42).

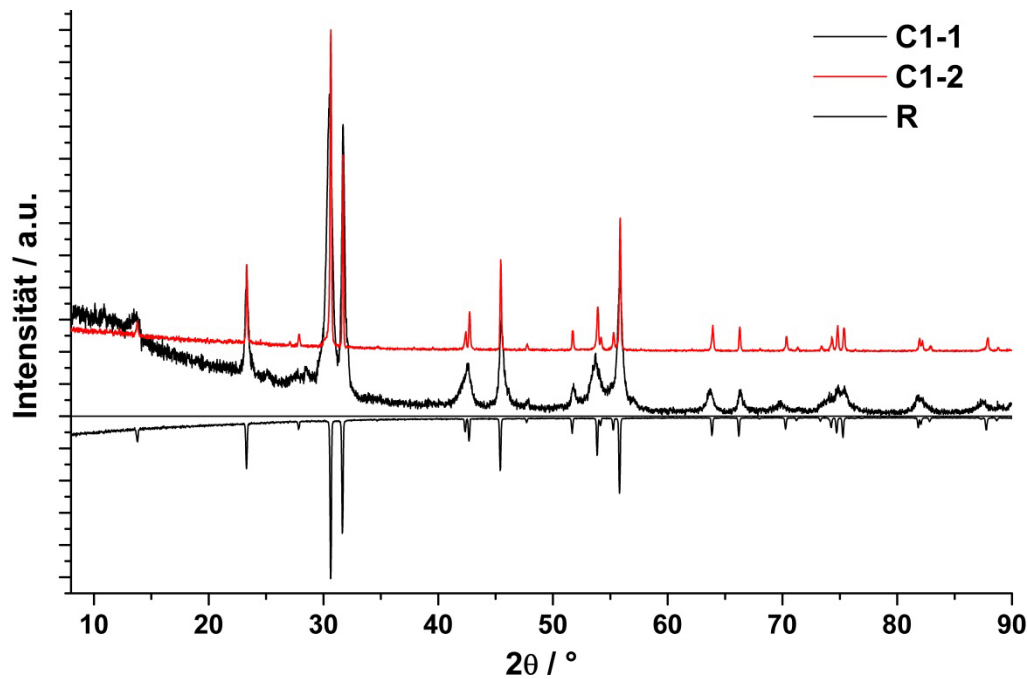


Abbildung 5.42: Pulverdiffraktogramm von PbBiO_2Br -Nanopartikeln, die mit Hilfe der Präzipitationsmethode hergestellt wurden (**C1-1**). Werden diese Partikel bei $650\text{ }^\circ\text{C}$ getempert, bilden sich Bulkpartikel (**C1-2**).

Die Nanopartikel aus Ansatz **C1-1** sind im Vergleich zur Versuchsreihe **B** mit einer Dicke von 23 nm (103-Reflex) und einer Länge von 56 nm (110-Reflex) jedoch größer. Interessanterweise entstehen bei dieser Methode keine Bulk-Partikel, obwohl die Synthese ohne den Einsatz von Precursoren, Tensiden oder Polymeren zur Größenbegrenzung stattfindet. Auffällig ist, dass die aus den Pulverdaten berechneten Gitterkonstanten eine merkliche c -Gitterkonstantenvergrößerung zeigen. Dieser Befund wird nicht mehr beobachtet, nachdem die Nanopartikel bei $650\text{ }^\circ\text{C}$ getempert wurden (Tabelle 5.15).

Tabelle 5.15: Mittels Least-Square-Verfahren ermittelte Gitterkonstanten von PbBiO_2Br -Nanopartikeln, hergestellt durch das Präzipitationsverfahren. Die c -Gitterkonstante ist bei Ansatz **C1-1** im Vergleich zum Bulk-Material merklich größer. Nach dem Tempern bei $650\text{ }^\circ\text{C}$ (Experiment **C1-2**) erhält man Gitterkonstanten, die denen der Bulkreferenz **R** nahezu entsprechen.

| Experiment | Zellkonstante $a / \text{\AA}$ | Zellkonstante $c / \text{\AA}$ | Zellvolumen $V / \text{\AA}^3$ | Größe (103) / nm | Größe (110) / nm |
|-------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------|---------------------|
| C1-1 | 3,979(1) | 12,860(5) | 203,6(2) | 22(3) | 52(5) |
| C1-2 | 3,982(1) | 12,763(1) | 202,3(1) | - | - |
| R | 3,988(1) | 12,782(1) | 203,3(1) | - | - |

Eine Erklärung für dieses Verhalten sind die breiten Reflexe, die bei Nanopartikeln auftreten. Dadurch liefert die Indizierung der Reflexe systematisch zu große Gitterkonstanten.

Thermogravimetrische Messungen zeigten zudem, dass bei Ansatz **C1-1** bis ca. 300 °C ein kontinuierlicher geringer Massenverlust von 1,6 % zu verzeichnen ist. Dieser kann physikalisch adsorbiertem H₂O zugeschrieben werden und ist aufgrund der großen spezifischen Oberfläche der Nanopartikel erst bei sehr hohen Temperaturen beendet.^[167, 168] Wird die Probe weiter aufgeheizt, zeigt sich bis ca. 430 °C ein weiterer Massenverlust, was die beginnende Zersetzung der Partikel anzeigt (Abbildung 5.43). Dieser Prozess ist auf die Verdampfung Br-haltiger Spezies zurückzuführen,^[169, 170] wodurch der Vorgang in geschlossenen Systemen reversibel, in offenen Systemen jedoch irreversibel abläuft.

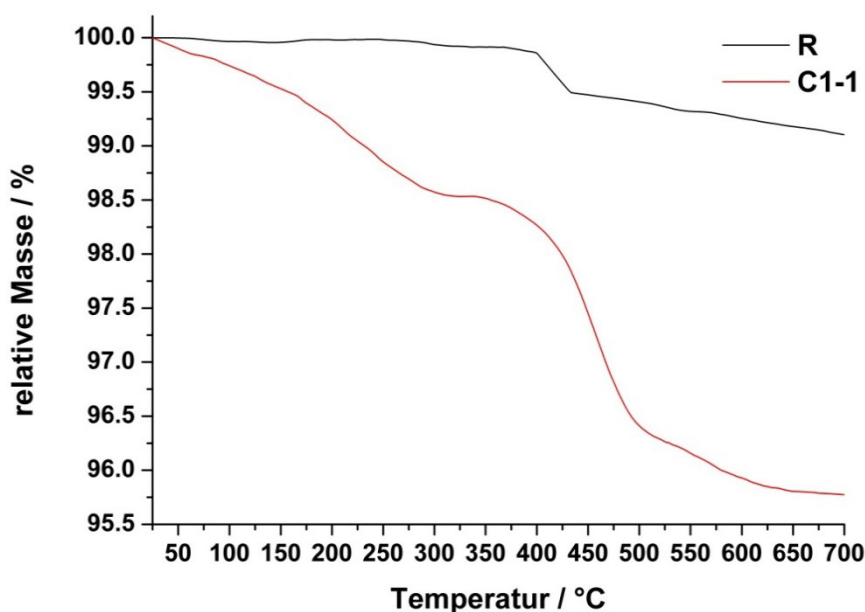


Abbildung 5.43: TG-Kurven von PbBiO₂Br-Partikeln, hergestellt via Hochtemperatursynthese (**R**) und mit Hilfe der Präzipitationsmethode (**C1-1**). Probe **C1-1** zeigt bereits bei Temperaturen < 300 °C einen merklichen Massenverlust, was auf die Abgabe von Wasser zurückzuführen ist. Bei beiden Messungen ist eine beginnende Zersetzung der Probe bei 430 °C erkennbar.

Des Weiteren werden aufgrund dieser Prozesse in geschlossenen Ampullen beim Abkühlen größere Kristallite gebildet, wodurch die allgemeine Kristallinität der Probe verbessert wird.

Auch die Bestimmung der optischen Bandlücke der Partikel vor dem Sintern und nach dem Sintern verhält sich analog. So wird für Ansatz **C1-1** eine Bandlücke von 2,50(2) eV (= 496(5) nm) gefunden, welche erwartungsgemäß größer ist als die Bandlücke des Bulkmaterials. Nach dem Tempern zeigen die Partikel (Ansatz **C1-2**)

eine Bandlücke von nur mehr 2,40(2) eV (= 517(5) nm), was im Rahmen der Messunsicherheit der Bandlücke der Referenz entspricht.

Basierend auf diesen Ergebnissen wurde nun versucht, die Partikelgröße mittels PAS zu kontrollieren. Dazu wurden fünf Ansätze mit steigendem PAS-Gehalt gewählt. Ansatz **C2-1** enthielt eine PAS-Konzentration von $\beta = 50$ mg/ml, Ansatz **C2-2** 100 mg/ml, Ansatz **C2-3** 200 mg/ml, Ansatz **C2-4** 300 mg/ml, und Ansatz **C2-5** 800 mg/ml.

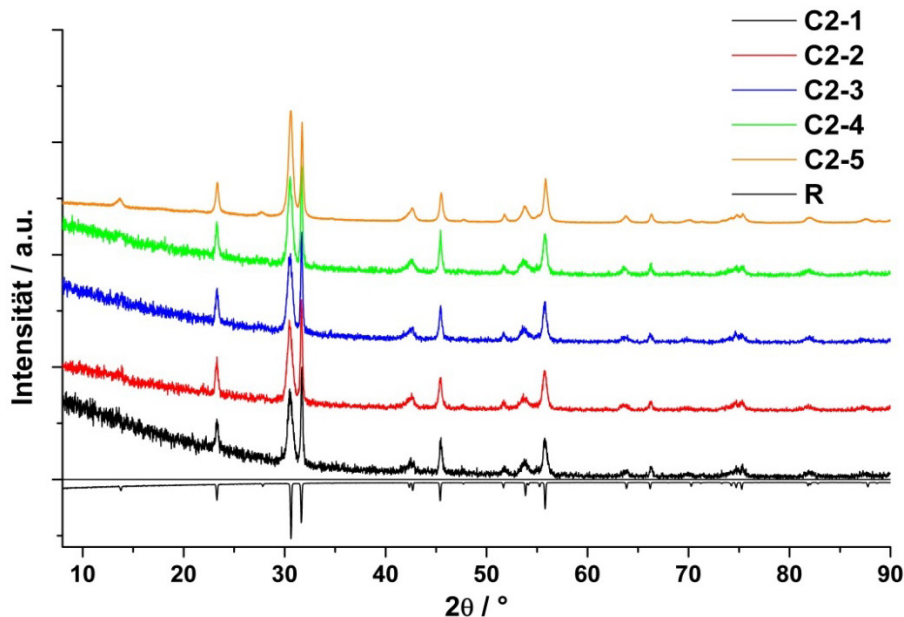


Abbildung 5.44: Pulverdiffraktogramme von PbBiO_2Br -Nanopartikeln mit steigendem PAS-Gehalt in der Lösung. Die Diffraktogramme unterscheiden sich nur geringfügig voneinander. Der (103)-Reflex ist der intensivste Reflex, allerdings zeigt der (110)-Reflex eine größere Peakhöhe.

Die erhaltenen Pulverdiffraktogramme zeigen, dass bei allen Proben der (103)-Reflex wesentlich breiter ist als der (110)-Reflex. Dies hat zur Folge, dass der intensivere (103)-Peak bei ca. $30,55^\circ$ eine geringere Peakhöhe aufweist als der weniger intensive (110)-Peak bei ca. $31,70^\circ$. Die Auswertung der Diffraktogramme ergab, dass die Zellkonstanten der Proben in etwa gleich groß sind. Im Vergleich zur Referenz kann jedoch eine merkliche Vergrößerung der c-Gitterkonstante festgestellt werden, welche in etwa derjenigen aus Ansatz **C1-1** entspricht. Die a-Gitterkonstante der Nanopartikel aus Versuchsreihe **C2** ist im Rahmen der Fehlertoleranz, gleich der Referenz (Tabelle 5.16). Die Größenauswertung der Partikel ergab zudem, dass sich diese nur unwesentlich hinsichtlich ihrer Größe unterscheiden. Man erhält auf diese Weise ca. 20 nm dünne und 90 nm breite Nanoflakes, unabhängig von der verwendeten PAS-Konzentration. Dieser Befund deckt sich mit der Unabhängigkeit der Partikelgröße von der PAS-Konzentration, wie sie bei der Dispersionsmethode

gefunden wurde und entspricht den Erwartungen. Interessanterweise sind die Partikel mit PAS im Vergleich zu Partikeln ohne PAS (Ansatz **C1-1**) wesentlich ausgedehnter und etwas dünner. Partikel, die ohne PAS hergestellt wurden, waren bei der Dispersionsmethode hingegen größer im Vergleich zu PAS-haltigen Partikeln.

Tabelle 5.16: Übersicht über die berechneten Gitterkonstanten der erhaltenen PbBiO_2Br -Nanopartikel in Anwesenheit von PAS verschiedener Konzentrationen. Eine Erhöhung der PAS-Konzentration bewirkte keine Änderung der Partikelgröße. Der c -Gitterparameter der synthetisierten Nanopartikel weicht im Gegensatz zur a -Gitterkonstante von denjenigen der Referenz relativ stark ab.

| Experiment | Zellkonstante $a / \text{\AA}$ | Zellkonstante $c / \text{\AA}$ | Zellvolumen $V / \text{\AA}^3$ | Größe (103) / nm | Größe (110) / nm |
|-------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------|---------------------|
| C2-1 | 3,984(1) | 12,879(5) | 204,4(1) | 20(2) | 93(9) |
| C2-2 | 3,986(2) | 12,874(7) | 204,6(1) | 19(2) | 84(9) |
| C2-3 | 3,987(1) | 12,849(6) | 204,3(2) | 20(2) | 90(9) |
| C2-4 | 3,984(1) | 12,862(4) | 204,2(1) | 21(2) | 88(9) |
| C2-5 | 3,980(4) | 12,828(4) | 303,2(1) | 22(2) | 85(9) |
| R | 3,988(1) | 12,782(1) | 203,3(1) | - | - |

Betrachtet man weiterhin die optischen Bandlücken der erhaltenen Pulver, stellt man fest, dass sich diese nur im Rahmen der Fehlertoleranz unterscheiden (Tabelle 5.17). Des Weiteren sind die Bandlücken der Nanoflakes wesentlich größer als diejenigen der Referenz. Wie bereits oben erwähnt, ist auch dieses Verhalten analog zur Dispersionsmethode.

Tabelle 5.17: Ermittelte optische Bandlücken der in Gegenwart von PAS in verschiedenen Konzentrationen synthetisierten PbBiO_2Br -Nanopartikel. Die Bandlücken unterscheiden sich nur unwesentlich voneinander.

| Experiment | Aspekt- verhältnis | Bandlücke / nm | Bandlücke / eV |
|-------------|-----------------------|----------------|----------------|
| C2-1 | 0,21 | 484(5) | 2,56(2) |
| C2-2 | 0,23 | 484(5) | 2,56(2) |
| C2-3 | 0,22 | 482(5) | 2,57(2) |
| C2-4 | 0,24 | 480(5) | 2,57(2) |
| C2-5 | 0,26 | 484(5) | 2,56(2) |
| R | - | 525(5) | 2,36(2) |

Die Ergebnisse aus diesen Untersuchungen zeigen, dass das sich in Lösung ausbildende PAS-Pseudonetzwerk effektiv die Wachstumsrichtung beeinflusst. Konkret bedeutet das, die PbBiO_2Br -Partikel können entlang der *a/b*-Richtung nahezu ungehindert wachsen, hingegen entlang der *c*-Achse wird das Wachstum weitgehend durch PAS beschränkt. Dies bedeutet, dass sich die Tenside an die $[\text{M}_2\text{O}_2]^+$ -Schichten koordinieren und damit das Wachstum der Kristallite in diese Richtung unterbinden. Dadurch entstehen dünne und doch flächenmäßig weit ausgedehnte Nanoflakes. Dies erklärt auch die bei diesen Partikeln gefundene Vergrößerung der *c*-Gitterkonstante, was bedeutet, dass statistisch gesehen Br^- -Ionen zwischen den Schichten fehlen. Dadurch wird die elektrostatische Abstoßung zwischen den $[\text{M}_2\text{O}_2]^+$ -Schichten größer und die Schichten driften etwas auseinander.

5.4.2 Einfluss der Art und der Konzentration des Co-Tensids

Wie bereits erwähnt, bildet PAS in wässrigen Lösungen Pseudonetzwerke. Gibt man zu diesen Lösungen kationische Tenside, wie beispielsweise Dodecyltrimethylammoniumbromid (DTAB), Myristyltrimethylammoniumbromid (MTAB), Hexadecyltrimethylammoniumbromid (CTAB) oder Trimethyloctadecylammoniumbromid (OTAB) hinzu, bilden sich mehr oder minder geordnete Strukturen in Lösung aus.^[166, 171-173] Dadurch, so die Erwartung, können kleinere PbBiO_2Br -Nanopartikel synthetisiert werden, da diese in geordneten organischen Netzwerken wachsen.

Die verwendeten Tenside unterscheiden sich dabei nur in der Länge des hydrophoben Alkylrestes, die $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ -Kopfgruppe haben alle gemeinsam. Dadurch ändert sich der HLB-Wert (**h**ydrophilic-**l**ipophilic-**b**alance) nach Griffin.^[174] Dieser Wert beschreibt anschaulich, ob ein Tensid eher lipophil oder hydrophil ist. Zur Quantifizierung dieser Eigenschaft wurde die HLB-Skala eingeführt. HLB-Werte von 0-8 nehmen dabei lipophile Tenside, von 11-20 hydrophile Tenside an. Tenside mit einem HLB-Wert zwischen 8 und 11 sind in etwa in gleichem Maße hydrophil wie hydrophob. Der HLB-Wert ist jedoch nur als Richtgröße zu verstehen.^[174]

Aufbauend auf die oben genannten Co-Tensid-freien Ansätze, wurden weitere Experimente bei einer festen PAS-Konzentration ($\beta = 50 \text{ mg/ml}$) und einer variablen Co-Tensid-Menge durchgeführt (Details siehe Kapitel 4.3.1 und Tabelle A 4).

5.4.2.1 Verwendung von DTAB

Die Versuche wurden zunächst mit DTAB, einem relativ kurzkettigen Co-Tensid, durchgeführt. Dieses ist nach dem HLB-Konzept mit einem HLB-Wert von 9,0 ein amphiphiles Tensid.

Die Versuche wurden, wie bereits erwähnt, nach dem Syntheseprotokoll aus Kapitel 4.3.1 durchgeführt. Der Zugabe von Bi^{3+} -haltiger Lösung folgte augenblicklich die Bildung eines gelben Präzipitats, was zunächst ein rein optischer Hinweis auf die Entstehung von PbBiO_2Br war. Diese Vermutung wurde durch Röntgenpulverstreuung bestätigt (Abbildung 5.45). Die Diffraktogramme unterscheiden sich nur geringfügig untereinander. Vergleicht man diese mit den vorherigen Experimenten, ist ein ähnliches Verhalten der Peakhöhe der (103)- und (110)-Reflexe wie bei Ansätzen ohne Co-Tensid festzustellen. Betrachtet man wiederum die Intensitäten, bleibt der (103)-Reflex am intensivsten, gefolgt vom (110)-Reflex. Dies deutet auf eine starke Größenkontrolle der Partikel entlang der *c*-Achse hin.

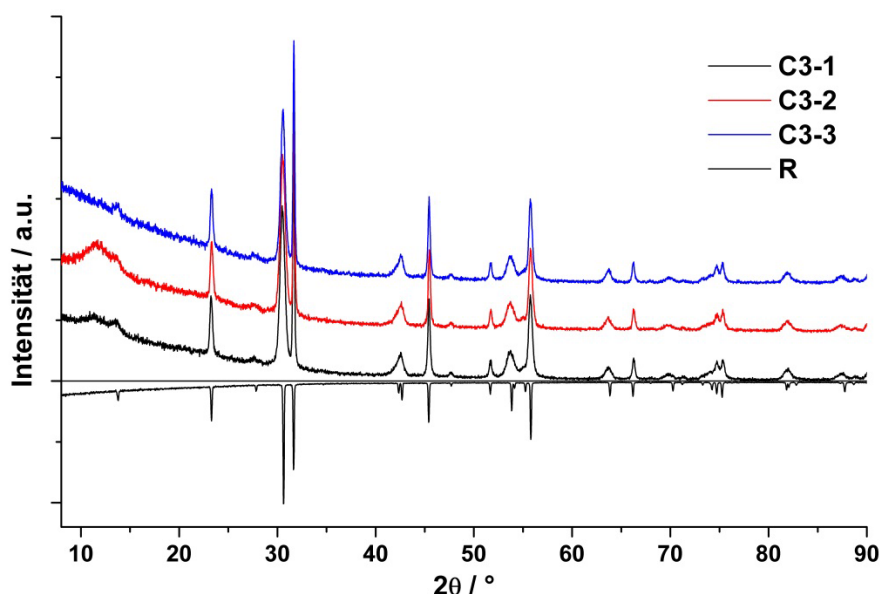


Abbildung 5.45: Pulverdiffraktogramme von PbBiO_2Br -Nanopartikeln, synthetisiert in Anwesenheit unterschiedlicher DTAB-Konzentrationen bei gleicher Synthesetemperatur.

Es war möglich, die beobachteten Reflexe zu indizieren. Allerdings zeigte sich auch hier, dass alle hkl ($l \neq 0$)-Reflexe große Halbwertsbreiten aufweisen.

Die Gitterkonstanten der Proben unterscheiden sich ebenfalls von der Referenz **R**. Die *a*-Konstante der untersuchten Proben ist geringfügig kleiner als bei der Referenz. Diese Differenz nimmt mit steigender Co-Tensidkonzentration ab. Der *c*-Gitterparameter hingegen ist, ähnlich wie bei zuvor diskutierten Proben, vergrößert. Dies lässt sich zurückführen auf die stark gestörte Periodizität der Partikel entlang

der c -Achse aufgrund des gestörten Partikelwachstums entlang dieser Richtung. Gestützt wird diese Behauptung durch die Auswertung der Partikelgrößen mittels der Scherrer-Gleichung. Diese ergab, dass Nanoflakes gebildet werden, die entlang a/b aufgrund mangelnder Wachstumsbegrenzung sehr groß sind, hingegen entlang c nur geringes Partikelwachstum zeigen (Tabelle 5.18).

Tabelle 5.18: Berechnete Gitterkonstanten und Partikelgrößen für PbBiO₂Br-Nanopartikel, die in einer wässrigen Lösung aus PAS und unterschiedlichen DTAB-Konzentrationen synthetisiert wurden.

| Experiment | Zellkonstante $a / \text{\AA}$ | Zellkonstante $c / \text{\AA}$ | Zellvolumen $V / \text{\AA}^3$ | Größe (103) / nm | Größe (110) / nm |
|-------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------|---------------------|
| C3-1 | 3,980(1) | 12,853(3) | 203,6(1) | 20(2) | 120(9) |
| C3-2 | 3,983(1) | 12,864(4) | 204,0(1) | 19(2) | 125(9) |
| C3-3 | 3,985(1) | 12,850(4) | 204,0(1) | 22(2) | 126(9) |
| R | 3,988(1) | 12,782(1) | 203,3(1) | - | - |

Weiterhin wurden auch bei diesen Partikeln die optischen Bandlücken mittels DRS bestimmt. Wie erwartet, unterscheiden sich diese kaum untereinander. Vergleicht man sie mit der Referenz **R**, kann eine Blauverschiebung der Absorption um 0,2 eV (≈ 40 nm) festgestellt werden.

Tabelle 5.19: Aus DRS-Daten bestimmte optische Bandlücken von PbBiO₂Br-Nanoflakes, die in Lösungen mit PAS und variierendem DTAB-Gehalt hergestellt wurden. Es wurde bei allen Partikeln eine in etwa gleich große Bandlücke erhalten.

| Experiment | Aspekt- verhältnis | Bandlücke / nm | Bandlücke / eV |
|-------------|-----------------------|----------------|----------------|
| C3-1 | 0,16 | 486(5) | 2,55(2) |
| C3-2 | 0,15 | 489(5) | 2,54(2) |
| C3-3 | 0,17 | 489(5) | 2,54(2) |
| R | - | 525(5) | 2,36(2) |

5.4.2.2 Verwendung von MTAB

Die zuvor gemachten Beobachtungen mit DTAB führten zur Verwendung von MTAB als kationisches Co-Tensid. Dieses Tensid ist um zwei (CH₂)-Gruppen im hydrophoben Teil des Moleküls länger und damit etwas hydrophober als das zuvor verwendete DTAB (HLB-Wert 8,3).^[174] Auch hier bildete sich bei der Zugabe der Bi³⁺-

Lösung ein gelbes Präzipitat. Die XRD-Auswertung ergab, dass es sich dabei wiederum um das gewünschte Produkt handelte (Abbildung 5.46).

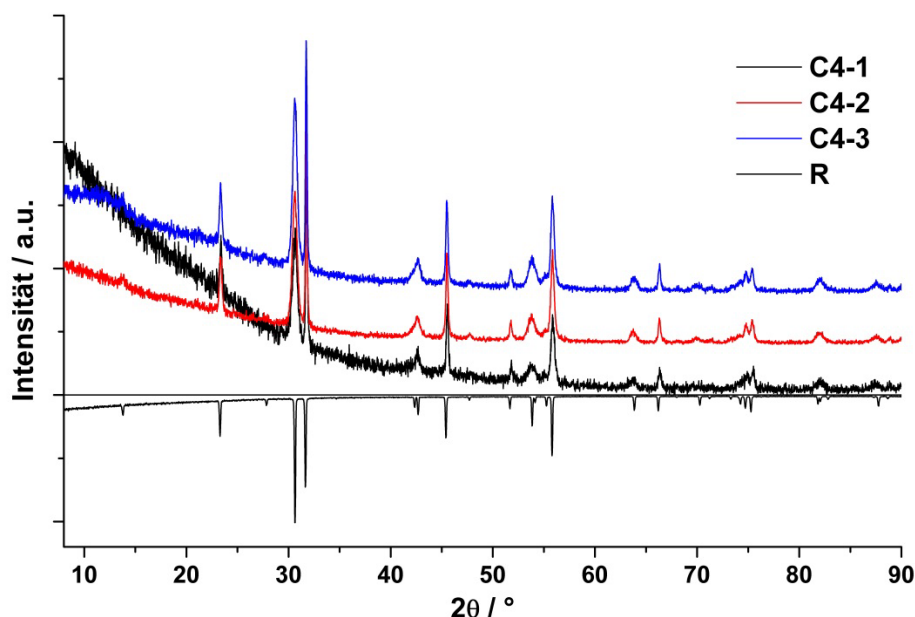


Abbildung 5.46: XRD-Diffraktogramme der Ansätze **C4-1**, **C4-2** und **C4-3**. In allen Fällen erhält man PbBiO_2Br ohne Nebenphasen.

Die Auswertung der Pulverdiffraktogramme ergab, dass PbBiO_2Br -Partikel ohne Nebenphasen synthetisiert wurden, wobei wiederum der (103)-Reflex intensiver, der (110)-Reflex jedoch höher ist. Dieser Befund zeigt, dass erneut plättchenförmige Partikel mit geringer Partikeldicke entstanden sind. Die Indizierung der Reflexe, welche in Tabelle 5.20 zusammengefasst dargestellt sind, lieferte ein ähnliches Bild wie bei Partikeln, die mit DTAB synthetisiert wurden. Die a -Konstante ist bei allen Proben nur unwesentlich kleiner als bei **R**, hingegen weicht die c -Gitterkonstante merklich davon ab, was wiederum auf das Fehlen von Bromid-Ionen zwischen den Schichten hindeutet.

Tabelle 5.20: Berechnete Gitterkonstanten und Partikelgrößen für PbBiO_2Br -Nanopartikel, synthetisiert in Gegenwart von PAS und MTAB. Auffällig ist auch hier die etwas vergrößerte c -Gitterkonstante der Nanopartikelproben im Vergleich zur Referenz.

| Experiment | Zellkonstante $a / \text{\AA}$ | Zellkonstante $c / \text{\AA}$ | Zellvolumen $V / \text{\AA}^3$ | Größe (103) / nm | Größe (110) / nm |
|-------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------|---------------------|
| C4-1 | 3,985(1) | 12,849(4) | 204,0(1) | 22(2) | 125(9) |
| C4-2 | 3,984(1) | 12,844(3) | 203,8(1) | 21(2) | 143(9) |
| C4-3 | 3,982(1) | 12,831(5) | 203,4(1) | 24(2) | 144(9) |
| R | 3,988(1) | 12,782(1) | 203,3(1) | - | - |

Die Auswertung der Partikelgrößen zeigt, dass alle Experimente Partikel mit ähnlicher Plättchendicke aufweisen. Allerdings zeigt Ansatz **C4-1** ein geringeres Partikelwachstum entlang *a/b* als die übrigen Experimente dieser Versuchsreihe. Des Weiteren wurden auch diese Partikel mittels DRS-UV-Vis charakterisiert und die optische Bandlücke berechnet.

Tabelle 5.21: Ermittelte optische Bandlücken für PbBiO₂Br-Nanoflakes. Die Partikel wurden in Gegenwart von PAS und MTAB unterschiedlicher Konzentration hergestellt.

| Experiment | Aspekt-verhältnis | Bandlücke / nm | Bandlücke / eV |
|-------------|-------------------|----------------|----------------|
| C4-1 | 0,18 | 486(5) | 2,55(2) |
| C4-2 | 0,15 | 488(5) | 2,54(2) |
| C4-3 | 0,17 | 488(5) | 2,54(2) |
| R | - | 525(5) | 2,36(2) |

Die Auswertung der Absorptionsspektren ergab, dass sich die Partikel hinsichtlich ihrer optischen Bandlücke praktisch nicht unterscheiden (Tabelle 5.21). Dieser Befund war aufgrund der ermittelten Partikelgröße zu erwarten. Die Bandlücken sind darüber hinaus um ca. 0,2 eV größer als beim Bulkmaterial.

5.4.2.3 Verwendung von CTAB

Um die Größenkontrolle während der PbBiO₂Br-Synthese weiter zu verbessern, wurde CTAB als Co-Tensid verwendet. Wie bereits erwähnt, findet man in der Literatur zum System PAS-CTAB Hinweise, dass sich eine hoch geordnete flüssigkristalline Phase der beiden Tenside bildet.^[166, 173] Allerdings wurde diese bisher nicht in der Synthese von Halbleitern eingesetzt. Zuvor durchgeführte Experimente mit kurzkettigen Homologen von CTAB zeigten, dass diese Tenside sich durchaus für die Nanopartikelsynthese eignen. Jedoch bleibt zu beachten, dass die Lipophilie von CTAB aufgrund der längeren Alkylkette im Vergleich zu MTAB nochmals erhöht ist (HLB-Wert: 7,7).

Es wurde bei der Verwendung von CTAB analog zu vorher durchgeführten Versuchen verfahren. Auch hier bildete sich bei Zugabe der Bi³⁺/Br⁻-Lösung ein gelbes Präzipitat. Die gereinigten Pulver wurden wieder mittels XRD analysiert.

Dabei zeigte sich, dass bei allen CTAB-Konzentrationen PbBiO_2Br ohne das Auftreten von Nebenprodukten hergestellt wurde (Abbildung 5.47).

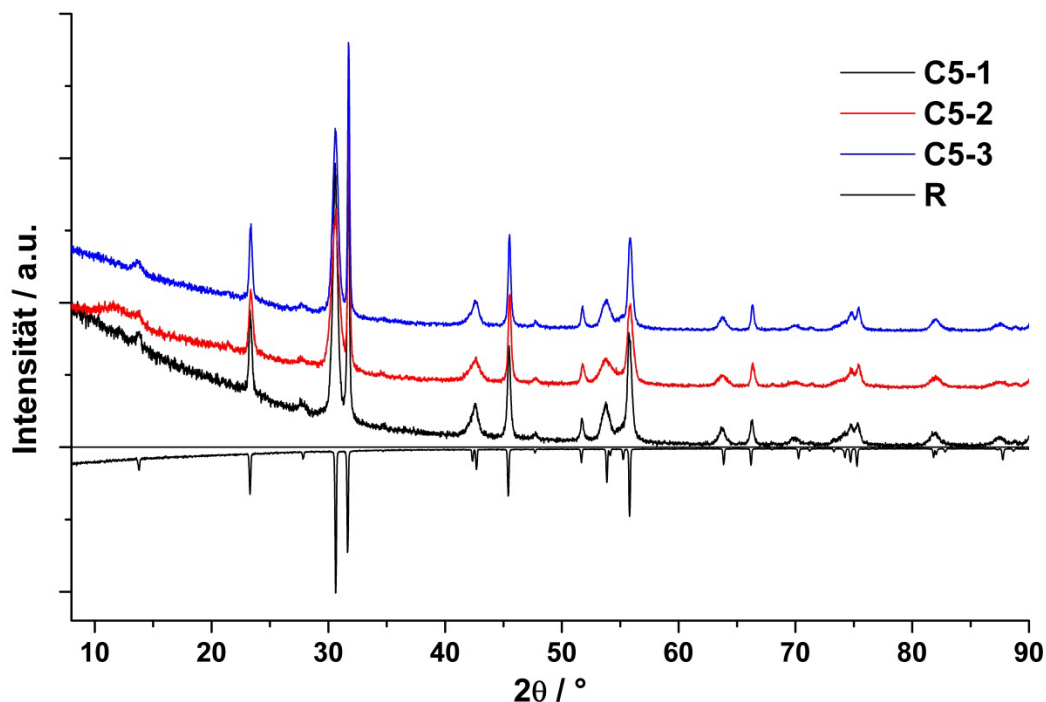


Abbildung 5.47: Pulverdiffraktogramme der Experimente **C5-1**, **C5-2** und **C5-3**. Die Partikel wurden in einer Lösung aus PAS und variierender CTAB-Menge präzipitiert.

Bei der Auswertung der Diffraktogramme zeigte sich bei den erhaltenen Gitterkonstanten ein ähnliches Bild wie bei den zuvor betrachteten Experimenten. Die c -Achse ist bei den Nanoflakes merklich vergrößert, die a -Achse ist nur unwesentlich kürzer als bei Bulk-Partikeln. Die Partikel weichen hinsichtlich ihrer Dicke nur geringfügig voneinander ab (Tabelle 5.22).

Tabelle 5.22: Gitterkonstanten und aus den (103)- und (110)-Reflexen berechneten Größen der PbBiO_2Br -Nanoflakes. Die c -Konstante aller Proben ist wieder, im Vergleich zu **R**, merklich vergrößert, a hingegen ist bei allen Ansätzen nahezu identisch.

| Experiment | Zellkonstante $a / \text{\AA}$ | Zellkonstante $c / \text{\AA}$ | Zellvolumen $V / \text{\AA}^3$ | Größe (103) / nm | Größe (110) / nm |
|-------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------|---------------------|
| C5-1 | 3,985(1) | 12,852(2) | 204,1(1) | 22(2) | 98(9) |
| C5-2 | 3,982(1) | 12,853(6) | 203,8(2) | 18(2) | 103(9) |
| C5-3 | 3,983(1) | 12,846(2) | 203,8(1) | 24(2) | 129(9) |
| R | 3,988(1) | 12,782(1) | 203,3(1) | - | - |

Es scheint jedoch, dass die Partikel entlang der *a/b* Richtung bei geringeren CTAB-Konzentrationen stärker im Wachstum gestört werden als bei höherer CTAB-Konzentrationen. Diese Tendenz wurde, wie zuvor bereits erwähnt, auch bei MTAB beobachtet. Ein möglicher Grund für dieses Verhalten kann die verringerte Oberflächenbelegung von PAS auf den Nanopartikeln sein. Eine Erhöhung der Konzentration von Co-Tensiden hat demnach zur Folge, dass sich PAS weniger stark an die gebildeten PbBiO₂Br-Partikel anlagert. Dadurch wird die Größenkontrolle durch das Polymer weniger effektiv und die Partikel wachsen.

Die Ermittlung der optischen Bandlücken dieser Nanoflakes ergab, dass sich diese nur unwesentlich voneinander unterscheiden. Auch hier ist eine Vergrößerung der Bandlücke im Vergleich zum Bulkmaterial von ca. 0,2 eV festzustellen (Tabelle 5.23).

Tabelle 5.23: Ermittelte optische Bandlücken der Nanopartikelsynthesen unter Verwendung von CTAB als Co-Tensid. Die erhaltenen Bandlücken unterscheiden sich nur geringfügig voneinander.

| Experiment | Aspekt-verhältnis | Bandlücke / nm | Bandlücke / eV |
|-------------|-------------------|----------------|----------------|
| C5-1 | 0,22 | 488(5) | 2,54(2) |
| C5-2 | 0,17 | 488(5) | 2,56(2) |
| C5-3 | 0,19 | 488(5) | 2,53(2) |
| R | - | 525(5) | 2,36(2) |

Die Tatsache, dass bei CTAB eine stärkere Beeinträchtigung des Kristallwachstums vorliegt als bei den kurzkettigeren Homologen, lässt auf die Ausbildung einer Netzwerkstruktur schließen. Interessanterweise scheint diese bei geringeren CTAB-Konzentrationen besser ausgeprägt zu sein als bei höheren Co-Tensid-Konzentrationen. Auch scheint es, dass lipophilere Co-Tenside ein stabileres Netzwerk mit PAS aufbauen als amphiphile.

Weiterhin untersuchte man die photokatalytische Aktivität der Nanopartikel aus diesen Ansätzen (Abbildung 5.48).

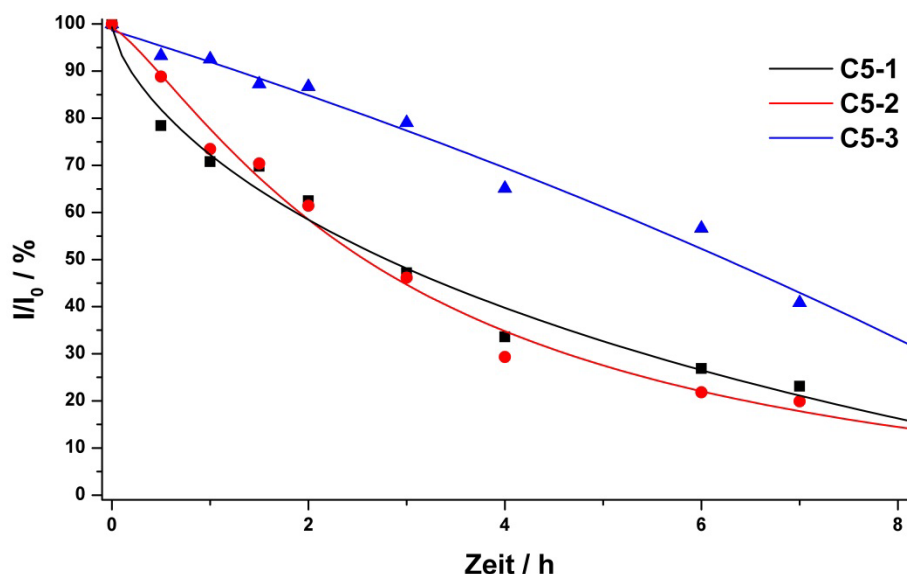


Abbildung 5.48: Verlauf der *MB*-Konzentration während der fotokatalytischen Farbstoffabbaureaktion durch PbBiO_2Br -Nanopartikel. Die Partikel aus den Ansätzen **C5-1** und **C5-2** zeigen eine größere Aktivität als jene aus Ansatz **C5-3**.

Die Auswertung dieser Messungen ergab, dass Partikel der Ansätze **C5-1** und **C5-2** eine vergleichbare Aktivität aufwiesen, die größer war als die der Partikel aus Ansatz **C5-3**. Allerdings bauen alle drei Photokatalysatoren *MB* relativ langsam ab, sodass innerhalb von 8 h Reaktionszeit bei Nanopartikeln der Ansätze **C5-1** und **C5-2** eine *MB*-Menge von ca. 20 %, bei **C5-3** sogar von 35 % noch vorhanden war.

5.4.2.4 Verwendung von OTAB

Um die im vorherigen Teilkapitel aufgestellte Theorie zu bestätigen, wurde eine weitere Versuchsreihe mit OTAB als Co-Tensid durchgeführt. Dieses ist mit einem HLB-Wert von 7,2 das lipophilste der verwendeten Tenside. Während des Lösungsvorgangs trat aufgrund des starken Rührens ein Schaum auf, welcher vor der Zugabe der $\text{Bi}^{3+}/\text{Br}^-$ -Lösung mittels Ultraschall beseitigt wurde. Nach der Zugabe erhielt man auch bei diesem Versuch ein gelbes Präzipitat, welches analysiert wurde. Die Diffraktogramme zeigen, dass auch bei der Verwendung von OTAB als Co-Tensid PbBiO_2Br -Partikel ohne Nebenphasen gebildet werden (Abbildung 5.49).

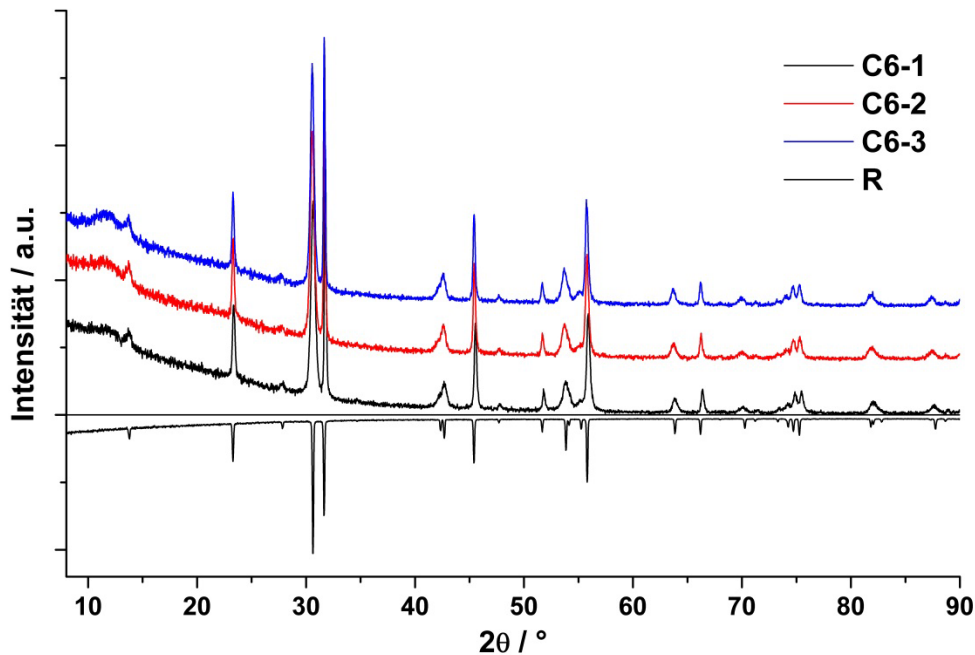


Abbildung 5.49: Pulverdiffraktogramme von PbBiO_2Br Nanoflakes, die in OTAB-haltigen Lösungen unterschiedlicher Co-Tensid-Konzentrationen hergestellt wurden.

Die Verfeinerung der Gitterkonstanten zeigte, wie auch zuvor bei den kurzkettigen Homologen von OTAB, dass die *c*-Gitterkonstanten der Partikel bei allen Experimenten mit diesem Co-Tensid 0,04 Å (Ansatz **C6-1**) bzw. 0,06 Å (Ansätze **C6-2** und **C6-3**) größer als die der Referenz sind (Tabelle 5.24). Betrachtet man die aus den Halbwertsbreiten der (103)- und (110)-Reflexe berechneten Partikelgrößen, werden Nanoflakes mit ca. 30 nm Dicke gebildet. Mit ca. 145 nm Partikelgröße entlang der *a/b*-Richtung zeigen die Partikel der Ansätze **C6-1** und **C6-2** größere Flakes als vergleichbare Experimente mit kurzkettigeren Co-Tensiden. Ansatz **C6-3** weist sogar eine Partikelgröße in dieser Wachstumsrichtung von ca. 175 nm auf. Dies bedeutet eine ineffizientere Wachstumskontrolle der Partikel bei der Zugabe von OTAB zur Reaktionslösung.

Tabelle 5.24: Übersicht über die berechneten Gitterkonstanten und Partikelgrößen der in OTAB synthetisierten PbBiO_2Br -Nanopartikel. Auch bei diesem Co-Tensid ist eine Vergrößerung der c -Gitterkonstante feststellbar.

| Experiment | Zellkonstante $a / \text{\AA}$ | Zellkonstante $c / \text{\AA}$ | Zellvolumen $V / \text{\AA}^3$ | Größe (103) / nm | Größe (110) / nm |
|-------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------|---------------------|
| C6-1 | 3,979(1) | 12,826(3) | 203,1(1) | 26(3) | 142(9) |
| C6-2 | 3,985(1) | 12,842(1) | 204,0(1) | 29(3) | 144(9) |
| C6-3 | 3,987(1) | 12,841(3) | 204,1(1) | 31(3) | 174(9) |
| R | 3,988(1) | 12,782(1) | 203,3(1) | - | - |

Auch die bestimmten optischen Bandlücken der Partikel spiegeln die oben genannten Größenunterschiede wider. So werden für die Experimente **C6-1** und **C6-3** mit 2,54(2) eV (= 488(5) nm) bzw. 2,55(2) eV (= 486(5) nm) ähnliche Bandlücken, wie sie bei vorherigen Experimenten auch erhalten werden, ermittelt. Betrachtet man hingegen Partikel aus Experiment **C6-3**, ergibt sich mit 2,47(2) eV (= 502(5) nm) eine wesentlich kleinere Bandlücke (Tabelle 5.25). Allerdings ist auch in diesem Fall zu beachten, dass die Bandlücke dieser Partikel um 0,11 eV größer ist als bei der Referenz **R**.

Dieses Verhalten bestätigt zum einen, dass die Partikelgröße wesentlichen Einfluss auf die optische Bandlücke hat. Zum anderen kann auf diese Weise die Bandlückenänderung aufgrund kationischer Co-Tenside ausgeschlossen und diese exklusiv auf die Partikelgröße bezogen werden. Des Weiteren ist die Bandlücke, wie auch bei den Versuchsreihen **A** und **B**, nicht Abhängig vom Aspektverhältnis (Abbildung A 2).

Tabelle 5.25: Aus DRS-Daten berechnete Bandlücken von PbBiO_2Br -Nanopartikeln, die in Anwesenheit von OTAB unterschiedlicher Konzentrationen hergestellt wurden. Die Partikel aus Ansatz **C6-3** zeigen eine für Nanopartikel dieser Verbindung ungewöhnlich kleine Bandlücke.

| Experiment | Aspekt- verhältnis | Bandlücke / nm | Bandlücke / eV |
|-------------|-----------------------|----------------|----------------|
| C6-1 | 0,18 | 488(5) | 2,54(2) |
| C6-2 | 0,20 | 486(5) | 2,55(2) |
| C6-3 | 0,18 | 502(5) | 2,47(2) |
| R | - | 525(5) | 2,36(2) |

Aufgrund der überraschend vielseitigen Partikelgrößen, die mit OTAB hergestellt werden konnten, wurde diese Versuchsreihe auf ihre photokatalytische Aktivität hin untersucht (Abbildung 5.50).

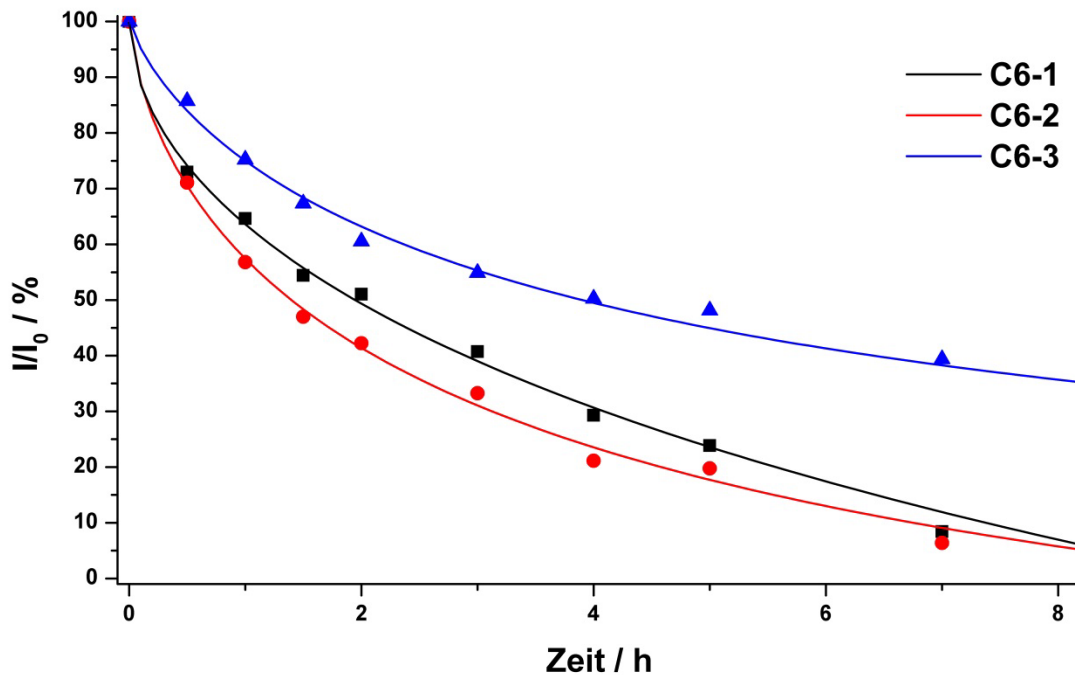


Abbildung 5.50: Zeitlicher Verlauf der *MB*-Konzentration während des Photokatalysetestes mit den OTAB-haltigen Ansätzen **C6-1**, **C6-2** und **C6-3**. Die Partikel aus den ersten beiden Experimenten bauen den Farbstoff innerhalb 9 h fast vollständig ab, während die Nanopartikel von Ansatz **C6-3** eine vergleichsweise geringe Aktivität hatten.

Die Messungen ergaben, dass die Ansätze **C6-1** und **C6-2** vergleichbare photokatalytische Leistungen erzielten. Diese Partikel bauten innerhalb von ca. 9 h *MB* fast vollständig ab. Die etwas größeren Partikel aus Ansatz **C6-3** hingegen zeigen eine geringe photokatalytische Aktivität.

Aufgrund dieser Ergebnisse konnte die eingangs aufgestellte Hypothese, länger-kettige Co-Tenside würden zu besserer Wachstumskontrolle während der Partikelsynthese und dadurch zu erhöhter photokatalytischer Aktivität führen, nicht bestätigt werden.

5.4.3 Einfluss der Edukt-Konzentration

Die zuvor besprochenen Experimente zeigten, dass mit Hilfe von kationischen Co-Tensiden relativ dünne PbBiO_2Br -Nanoflakes synthetisiert werden können. Die Auswertung der XRD-Daten belegten jedoch, dass diese Partikel eine große Ausdehnung entlang der a/b -Richtung bevorzugen und somit eine zweidimensionale Wachstumsrichtung der Partikel aufweisen.

Wie im vorherigen Kapitel erläutert, unterscheiden sich die entstandenen Partikel nur unwesentlich hinsichtlich ihrer Größe und ihrer optischen Bandlücke. Um mit Hilfe der Präzipitationsmethode nun kleinere Nanopartikel herstellen zu können, wurde die Edukt-Konzentration um 90% verringert. Aufgrund der geringeren Bi^{3+} - und Pb^{2+} -Konzentrationen werden kleinere PbBiO_2Br -Partikel innerhalb des PAS-Co-Tensid-Netzwerkes gebildet, da das weitere Partikelwachstum durch die starke Verdünnung erheblich vermindert wird.

5.4.3.1 Synthesen ohne Co-Tenside

Zunächst wurde die Synthese der PbBiO_2Br -Partikel ohne PAS und Co-Tenside (Ansatz **D1-1**) durchgeführt. Syntheseparameter, wie Temperatur und Reaktionszeit, wurden nicht verändert. Nach der Zugabe von 5 ml der Bi^{3+} -Lösung in die klare, Pb^{2+} -haltige Vorlage konnte keine Präzipitation festgestellt werden. Nach der Zugabe von weiteren 5 ml begann die Bildung eines gelben Präzipitats. Anschließend wurden die restlichen 10 ml der Bi^{3+} -Lösung hinzugegeben und die Reaktion vervollständigt. Nach anschließender Aufarbeitung und nachfolgender XRD-Analyse wurde das Reaktionsprodukt als PbBiO_2Br identifiziert (Abbildung 5.51).

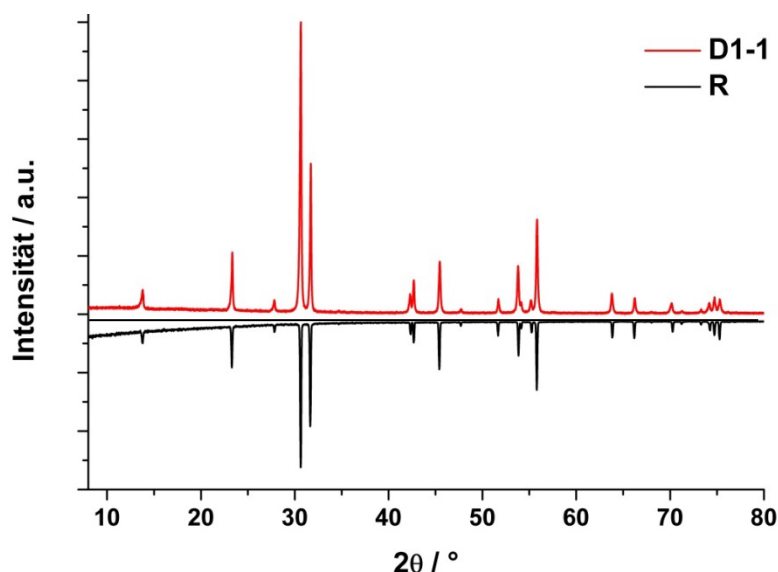


Abbildung 5.51: Pulverdiffraktogramm von Partikeln aus Experiment **D1-1**. Die Referenz R wurde mit negativer Intensität aufgetragen.

Überraschenderweise zeigte sich bei der Auswertung des Diffraktogramms, dass sich nicht, wie erwartet, PbBiO_2Br -Nanopartikel bildeten, sondern sehr große Partikel entstanden. Auch die ermittelte optische Bandlücke ist mit $2,39(2) \text{ eV}$ ($= 519(5) \text{ nm}$) nur unwesentlich größer als die der Referenz.

Eine Erklärung für dieses Verhalten ist die nicht vorhandene Größenkontrolle. Interessanterweise treten bei höherer Konzentration Nanopartikel auf, obwohl auch hier keine Wachstumsbegrenzung durch Tenside oder Polymere stattfindet.

Dies bedeutet, dass mithilfe von PAS nun kleinere Partikel gebildet werden könnten, da die gebildeten Impfkristalle nach einer gewissen Wachstumsperiode im PAS-Netzwerk an weiterem Wachstum gehindert werden.

Um dies zu überprüfen, wurde zuvor beschriebenes Experiment mit einer PAS-Konzentration von $\beta = 50 \text{ mg/ml}$ (Ansatz **D1-2**) wiederholt. Es zeigte sich, dass auch hier nach den ersten Zugaben der Bi^{3+} -Lösung zunächst kein Präzipitat auftrat. Nach weiterer Erhöhung der Bi^{3+} -Konzentration bildete sich ein gelbes Präzipitat. Die XRD-Analyse ergab, dass PbBiO_2Br -Nanopartikel entstanden (Abbildung 5.52).

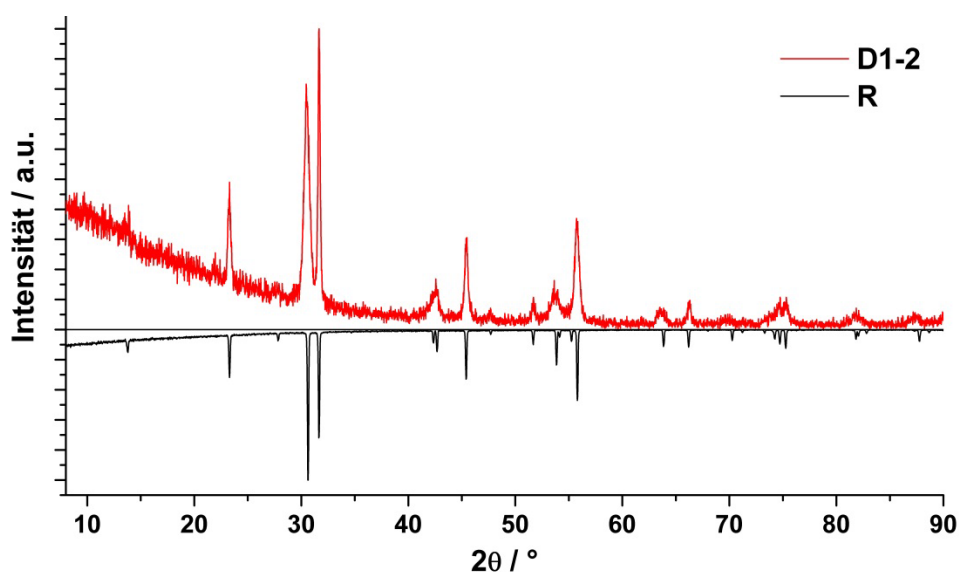


Abbildung 5.52: Pulverdiffraktogramm von PbBiO_2Br -Nanopartikeln, die in PAS-Lösung mit reduzierter Edukt-Konzentration hergestellt wurden.

Die aus den Pulverdaten berechneten Gitterparameter folgen mit $a = 3,994(3) \text{ Å}$ und $c = 12,838(9) \text{ Å}$ dem schon zuvor beobachteten Trend, dass die a -Gitterkonstante relativ gut mit dem Bulk-Wert übereinstimmt und die c -Gitterkonstante davon abweicht. Wie bereits zuvor dargelegt, stellen auch in diesem Diffraktogramm die $(hkl, l \neq 0)$ -Reflexe breite Reflexe dar. Die aus den Halbwertsbreiten des (103)- bzw. (110)-Reflexes berechneten Partikelgrößen waren mit $18(2) \text{ nm}$ und $84(8) \text{ nm}$ kleiner als bei PAS-freien Ansätzen dieser Versuchsreihe. Die optische Bandlücke dieser

Partikel wurde auch hier mittels DRS bestimmt und lag bei 2,56(2) nm (= 484(5) nm) und war damit weitaus größer als bei Partikeln ohne PAS.

Somit zeigte sich, dass die Eduktkonzentration ein entscheidender Einflussfaktor auf die Partikelgröße darstellte. Basierend auf den Ergebnissen mit normaler Eduktkonzentration, wurden die Co-Tenside DTAB, CTAB und OTAB für die weitere Synthese der Nanopartikel verwendet. MTAB wurde für eine erneute Verwendung verworfen, da im Vergleich zu DTAB keine wesentlichen Änderungen der Partikelgröße, wie sie beispielsweise bei CTAB und OTAB festgestellt wurden, beobachtbar waren.

5.4.3.2 Verwendung von DTAB

Wie bereits zuvor geschildert, ist die Edukt-Konzentration bei dieser Synthesemethode ein entscheidender Parameter. Um die Synthese im Hinblick auf die Herstellung kleinerer PbBiO_2Br -Nanoflakes weiter zu optimieren, wurden zur $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ -Lösung PAS sowie drei verschiedene Mengen von DTAB als kationisches Co-Tensid hinzugegeben (Tabelle A 5).

Die Analyse der Pulverdiffraktogramme zeigt, dass sich bei allen Experimenten PbBiO_2Br -Nanoplättchen mit ähnlichen Partikelgrößen bildeten (Abbildung 5.53). Die Diffraktogramme zeigen bei allen drei Ansätzen stark verbreiterte (103)-Reflexe, was auf eine starke Beeinträchtigung der Wachstumsrichtung entlang der *c*-Achse der Partikel zurückzuführen ist.

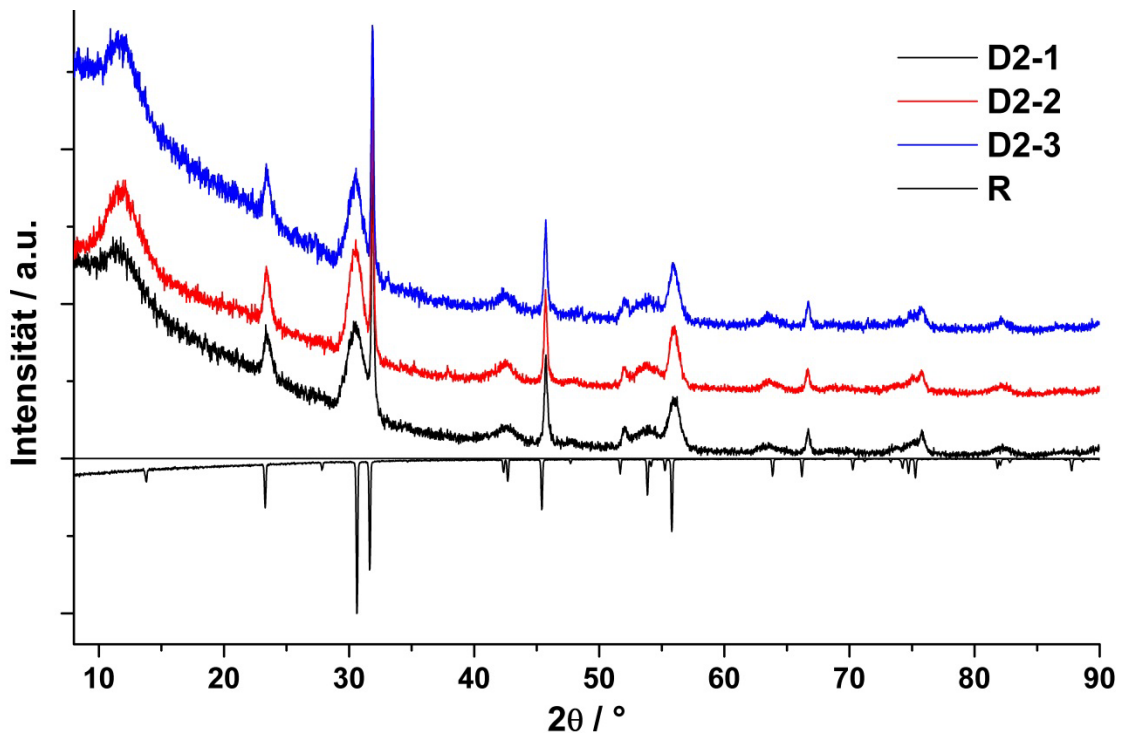


Abbildung 5.53: XRD-Diffraktogramme von PbBiO_2Br -Nanopartikeln, hergestellt in Lösungen mit unterschiedlichem DTAB-Gehalt. Deutlich wird aus den Diffraktogrammen, dass sich plättchenartige Nanopartikel bildeten.

Die Indizierung der XRD-Daten zeigt, dass die Partikel, im Vergleich zu **R**, hinsichtlich der a -Gitterkonstante geringfügig zu kleineren Zellkonstanten abweichen. Betrachtet man hingegen die c -Gitterkonstante, zeigt sich eine extrem große Abweichung zur Referenz (Tabelle 5.26). Ein Vergleich mit den entsprechenden Experimenten mit erhöhter Edukt-Konzentration (Versuchsreihe **C3**) zeigt, dass diese Abweichung um rund $0,1 \text{ \AA}$ größer ist. Damit lässt sich beweisen, dass die Gitterkonstantenaufweitung nicht aufgrund von Einlagerungen in die Partikelschichten auftritt, sondern exklusiv der starken Peak-Verbreiterung der hkl ($l \neq 0$) –Reflexe geschuldet wird. Diese wiederum wird von sehr dünnen Nanopartikeln hervorgerufen. Berechnet man nun aus den Halbwertsbreiten die jeweiligen Partikelgrößen, stellt man fest, dass diese, wie erwartet, entlang der c -Achse nur wenige nm groß sind. Entlang der a/b -Richtung zeigen die Partikel hingegen Größen von ca. 85 nm , ca. 40 nm kleiner als Partikel der entsprechenden Experimente mit höherer Konzentration (Seite 117 ff).

Tabelle 5.26: Gitterkonstanten und berechnete Partikelgrößen der mit DTAB hergestellten PbBiO₂Br-Nanopartikel. Im Vergleich zu den Experimenten mit 10-facher Edukt-Konzentration können wesentlich kleinere Partikel synthetisiert werden. Die Partikel unterscheiden sich untereinander nur geringfügig.

| Experiment | Zellkonstante $a / \text{\AA}$ | Zellkonstante $c / \text{\AA}$ | Zellvolumen $V / \text{\AA}^3$ | Größe (103) / nm | Größe (110) / nm |
|-------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------|---------------------|
| D2-1 | 3,962(2) | 12,967(9) | 203,6(3) | 6(2) | 87(9) |
| D2-2 | 3,964(1) | 12,968(4) | 203,8(1) | 8(2) | 82(8) |
| D2-3 | 3,967(2) | 12,993(9) | 204,5(3) | 8(2) | 84(8) |
| R | 3,988(1) | 12,782(1) | 203,3(1) | - | - |

Vergleicht man diese Ergebnisse mit den Partikeln aus der Versuchsreihe **C3**, stellt man fest, dass die Partikel sowohl in der Dicke als auch in der a/b -Fläche kleiner werden, wenn die Edukt-Konzentration verringert wird.

Bestätigt wird dieser Befund durch die Bestimmung der optischen Bandlücke dieser Partikel. Es zeigt sich, dass die Nanoflakes untereinander nur geringe Abweichungen ihrer Bandlücke zeigen (Tabelle 5.27).

Tabelle 5.27: Bandlücken der Partikel, die mit verringerter Konzentration und in Anwesenheit von PAS und DTAB unterschiedlicher Konzentrationen hergestellt wurden. Die bestimmten Werte unterscheiden sich nur geringfügig untereinander, weichen aber deutlich von denen aus Versuchsreihe **C3** ab.

| Experiment | Aspekt- verhältnis | Bandlücke / nm | Bandlücke / eV |
|-------------|-----------------------|----------------|----------------|
| D2-1 | 0,07 | 466(5) | 2,66(2) |
| D2-2 | 0,10 | 470(5) | 2,64(2) |
| D2-3 | 0,10 | 464(5) | 2,67(2) |
| R | - | 525(5) | 2,36(2) |

Vergleicht man die Werte allerdings mit Partikeln, die aus höher konzentrierten Lösungen synthetisiert wurden, kommt man zu dem Ergebnis, dass die Partikel eine Blauverschiebung der Absorption von knapp über 0,1 eV (≈ 20 nm) aufweisen. Auch ein Vergleich mit Partikeln aus der Versuchsreihe **C2**, welche ähnliche Partikelgrößen der a/b -Fläche zeigen aber eine größere Partikeldicke haben, ergibt, dass dünnere Nanopartikel eine Blauverschiebung in der Absorption von ebenfalls 0,1 eV (≈ 20 nm) aufweisen.

Um diese Vermutung weiter zu verfolgen, wurden weitere Versuche mit längerkettigen Co-Tensiden durchgeführt und die erhaltenen Partikel analysiert.

5.4.3.3 Verwendung von CTAB

Um die Kontrolle der Partikelgröße weiter zu untersuchen, wurden, analog zu den Experimenten mit höherer Edukt-Konzentration, Versuche mit CTAB als Co-Tensid durchgeführt. Auch hier wurden wieder drei Konzentrationen des kationischen Tensids (0,03 mol/l, **D3-1**; 0,06 mol/l, **D3-2**; 0,09 mol/l, **D3-3**) verwendet und die erhaltenen gelben Pulver charakterisiert.

Die XRD-Aufnahmen machen deutlich, dass sich in allen drei Experimenten PbBiO₂Br-Nanoflakes bildeten. Sie zeigen alle das bei diesen Partikeln charakteristische Reflexprofil, wobei auch hier die (*hkl*, *l* ≠ 0) -Reflexe sehr breit, die (*hk0*)-Reflexe sehr schmal sind. Dadurch erscheint der (103) –Reflex schwächer als der (100) –Reflex, obwohl er weiterhin der intensivste ist (Abbildung 5.54).

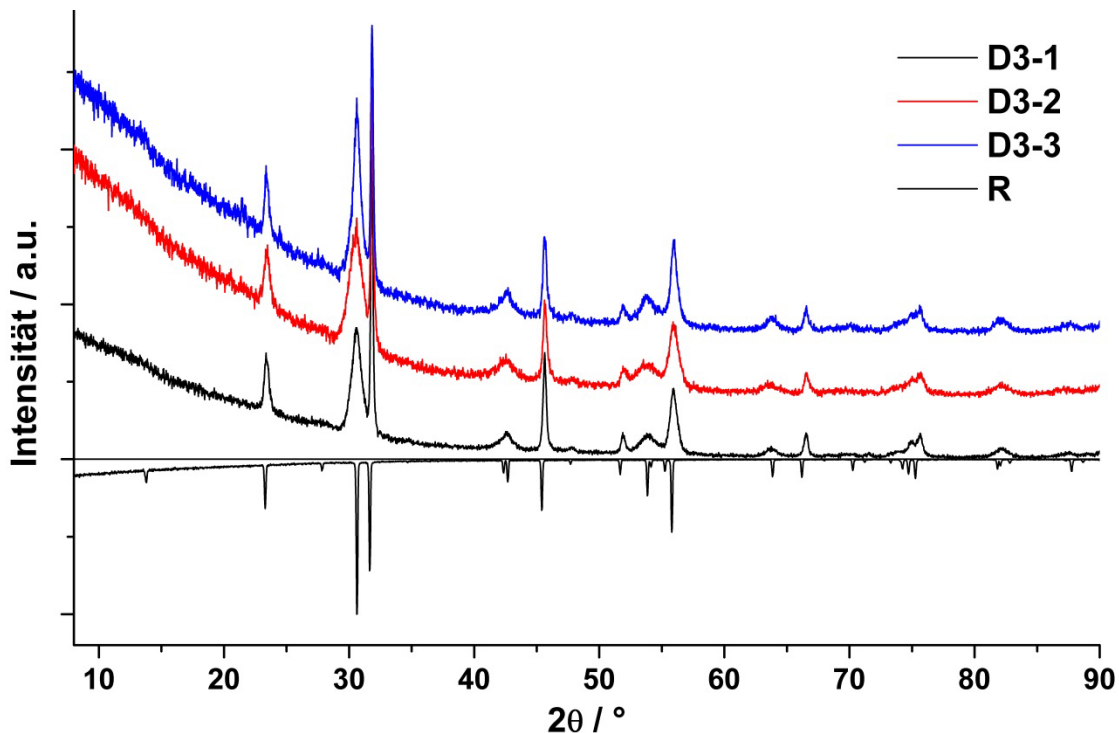


Abbildung 5.54: Röntgenpulverdiffraktogramme der Partikel, erhalten aus den Experimenten **D3-1**, **D3-2** und **D3-3**. Bei allen Ansätzen zeigen sich breite *hkl* (*l* ≠ 0) -Reflexe und schmale *hk0* –Reflexe, was auf die Bildung von dünnen PbBiO₂Br-Plättchen schließen lässt.

Die Indizierung der Pulverdaten und die daraus berechneten Gitterkonstanten ergaben, dass auch bei diesen Proben eine Vergrößerung der *c* –Gitterkonstante um bis zu 0,174 Å (Experiment **D3-2** vs. **R**) auftritt. Ebenfalls kann bei diesen Proben

festgestellt werden, dass der *a*-Gitterparameter nur geringfügig kleiner ist als bei **R** (Tabelle 5.28).

Tabelle 5.28: Aus röntgenpulverdiffraktometrischen Daten ermittelte Gitterkonstanten der PbBiO₂Br-Synthesen mit CTAB. Im Vergleich zur Referenz **R** erhält man aus den Indizierungen *c*-Gitterkonstanten, die wesentlich größer als bei Partikeln der Hochtemperatursynthese sind.

| Experiment | Zellkonstante <i>a</i> / Å | Zellkonstante <i>c</i> / Å | Zellvolumen <i>V</i> / Å ³ | Größe (103) / nm | Größe (110) / nm |
|-------------|-------------------------------|-------------------------------|--|---------------------|---------------------|
| D3-1 | 3,972(1) | 12,898(3) | 203,5(1) | 11(2) | 92(9) |
| D3-2 | 3,970(1) | 12,956(5) | 204,2(1) | 10(2) | 87(9) |
| D3-3 | 3,971(1) | 12,891(5) | 203,3(1) | 14(2) | 84(9) |
| R | 3,988(1) | 12,782(1) | 203,3(1) | - | - |

Die Berechnung der Partikelgrößen aus den Halbwertsbreiten der (103)- und (110)-Reflexe ergab, dass die verschiedenen CTAB-Konzentrationen keine messbare Auswirkung auf die Größe der Partikel zeigten. In allen Ansätzen wurden Flakes von ca. 10 nm dicke und rund 90 nm in *a/b*-Richtung synthetisiert. Diese Partikel sind, verglichen mit den Nanoflakes der **C5**-Versuchsreihe, welche ebenfalls in Anwesenheit von CTAB synthetisiert wurden, merklich kleiner. Dies gilt sowohl bei der Partikeldicke als auch bei der *a/b*-Fläche.

Die Bestimmung der optischen Bandlücke bestätigt weitgehend die oben beschriebene Tendenz der Partikelgrößen. Die Bandlücken der Partikel unterscheiden sich auch hier nur im Rahmen der Fehlertendenz voneinander (Tabelle 5.29).

Tabelle 5.29: Aus DRS-Daten bestimmte optische Bandlücken der Experimente mit CTAB. Die erhaltenen Nanopartikel unterscheiden sich nur geringfügig hinsichtlich ihres Absorptionsverhaltens voneinander. Vergleicht man die Partikel mit Experiment **R**, beobachtet man eine Blauverschiebung der Absorption von ca. 0,25 eV (\approx 50 nm).

| Experiment | Aspekt- verhältnis | Bandlücke / nm | Bandlücke / eV |
|-------------|-----------------------|----------------|----------------|
| D3-1 | 0,12 | 477(5) | 2,60(2) |
| D3-2 | 0,11 | 475(5) | 2,61(2) |
| D3-3 | 0,17 | 479(5) | 2,59(2) |
| R | - | 525(5) | 2,36(2) |

Aus den erhaltenen Daten folgt, dass die Partikel eine Blauverschiebung der Absorption von ca. 0,25 eV (≈ 50 nm) aufweisen. Tendenziell ist dieser Wert etwas geringer als der, der für Partikel, welche mit DTAB hergestellt wurden, bestimmt wurde.

Die Partikel wurden des Weiteren zur Ermittlung ihrer relativen photokatalytischen Aktivität beim Abbau von MB verwendet. Nanopartikel aus Ansatz **D3-1** bauten innerhalb 5 h den Farbstoff vollständig ab. Die Partikel aus den Ansätzen **D3-2** und **D3-3** benötigten dafür ca. 7 h (Abbildung 5.55).

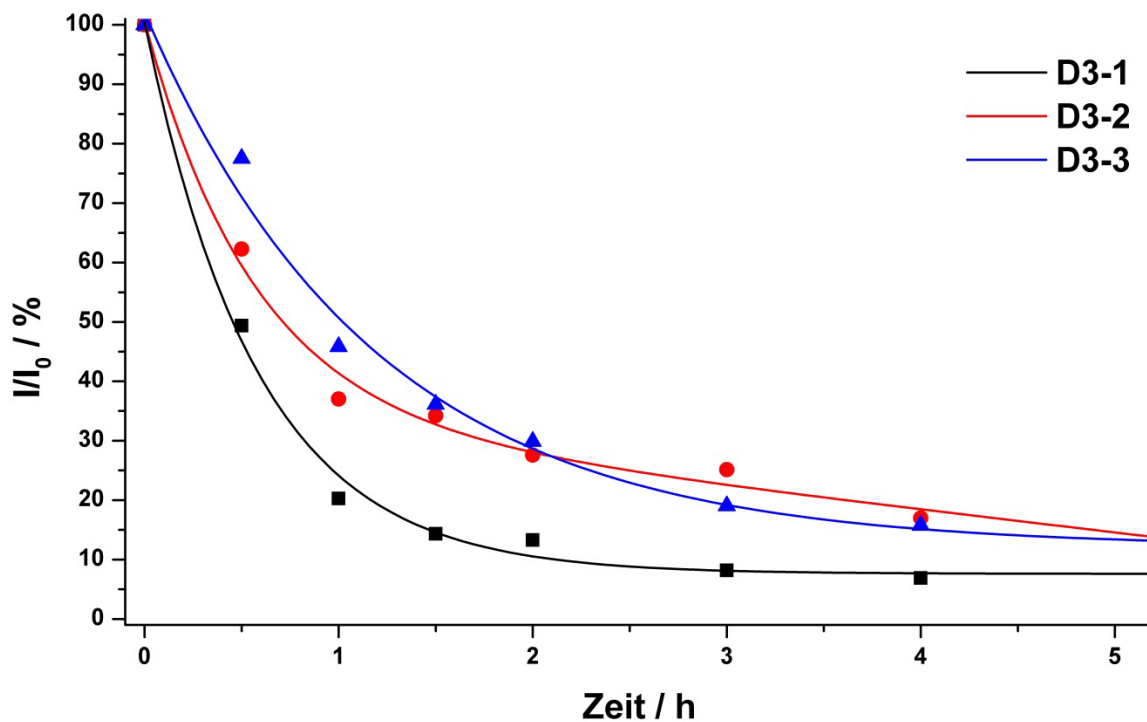


Abbildung 5.55: Zeitlicher Verlauf der relativen MB-Konzentration bei der Photokatalyse mit PbBiO₂Br-Nanopartikeln aus Versuchsreihe **D3**.

5.4.3.4 Verwendung von OTAB

Für die Synthese von PbBiO₂Br-Nanopartikeln aus verdünnten Lösungen wurde auch das kationische Tensid OTAB verwendet. Wie bereits erwähnt, ist OTAB das langkettigste Co-Tensid, das bei diesen Experimenten verwendet wurde und daher relativ lipophil. Es zeigte sich, dass bei höheren Edukt-Konzentrationen mit OTAB größere Partikel synthetisiert wurden als dies bei der Verwendung der anderen Tenside der Fall war.

Auch bei diesen Synthesen bildete sich, nach einiger Zugabe von Bi³⁺-Lösung, aus der zunächst farblosen Pb²⁺-haltigen Lösung ein hellgelber Niederschlag von

PbBiO₂Br. Die Pulverdiffraktogramme der einzelnen Experimente weisen das für Nanoflakes typische Reflexprofil auf (Abbildung 5.56). Die Indizierung der Reflexe zeigt außerdem, dass die $(hkl, l \neq 0)$ -Reflexe sehr breit, die $(hk0)$ -Reflexe hingegen relativ schmal sind.

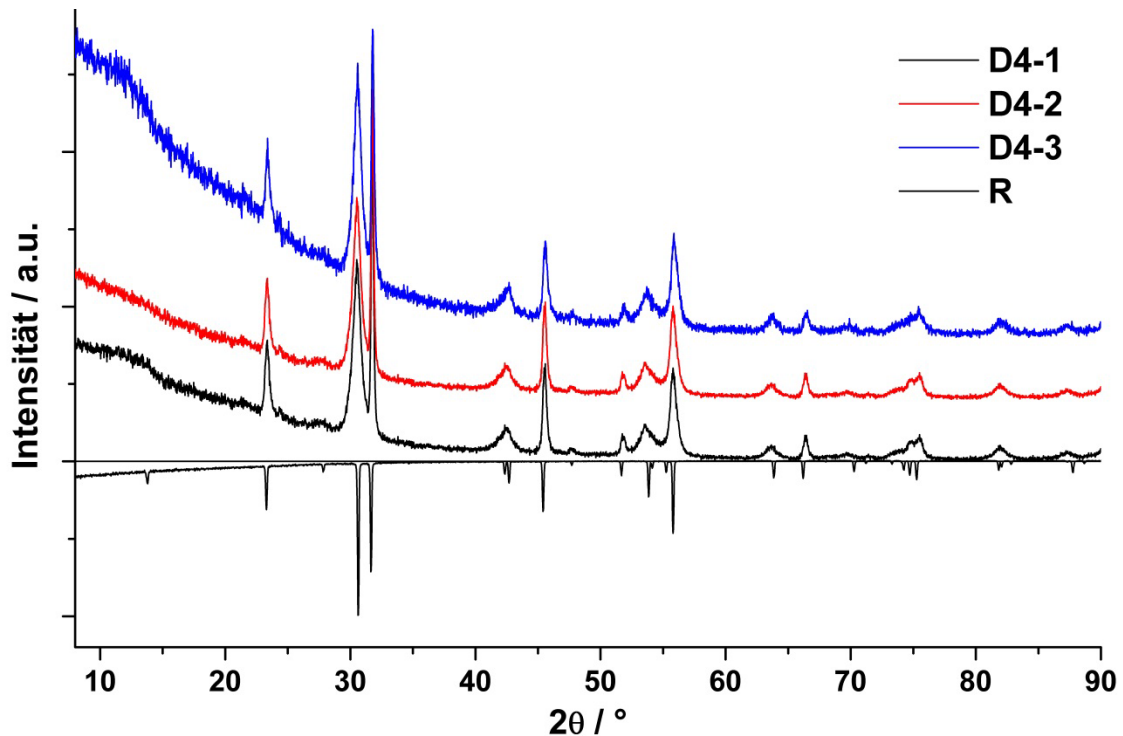


Abbildung 5.56: Pulverdiffraktogramme der in Gegenwart von PAS und verschiedenen Mengen OTAB synthetisierten PbBiO₂Br-Nanopartikel. Die Diffraktogramme ähneln sich stark, was auf die Synthese von ähnlich großen Partikeln hindeutet.

Wie bei anderen Experimenten dieser Art beobachtet, wurden auch bei diesen Versuchen c -Gitterkonstanten gefunden, die wesentlich größer sind als diejenigen der Referenz, wobei die a -Gitterkonstanten eine nur geringe Abweichung aufweisen. Die Begründung für dieses Verhalten ist auch hier die kleine Partikelgröße der Plättchen entlang c , wodurch die Periodizität der Partikel stark eingeschränkt ist und Bragg-Reflexe, wie eingangs erwähnt, nur bei $(hk0)$ -Reflexen beobachtbar sind. Berechnet man aus den Halbwertsbreiten die Partikelgrößen der entstandenen Nanoflakes, zeigt sich, dass sich diese nur geringfügig voneinander unterscheiden (Tabelle 5.30).

Tabelle 5.30: Gitterkonstanten und aus den Halbwertsbreiten der (103)- bzw. (110)-Reflexe berechneten Partikelgrößen der Experimente **D4-1** bis **D4-3**.

| Experiment | Zellkonstante $a / \text{\AA}$ | Zellkonstante $c / \text{\AA}$ | Zellvolumen $V / \text{\AA}^3$ | Größe (103) / nm | Größe (110) / nm |
|-------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------|---------------------|
| D4-1 | 3,977(1) | 12,919(3) | 204,4(1) | 13(2) | 77(8) |
| D4-2 | 3,983(1) | 12,856(3) | 203,9(1) | 13(2) | 80(8) |
| D4-3 | 3,975(2) | 12,899(3) | 203,8(2) | 14(2) | 73(8) |
| R | 3,988(1) | 12,782(1) | 203,3(1) | - | - |

Vergleicht man sie allerdings mit der Versuchsreihe **D2**, stellt man fest, dass diese Partikel tendenziell kleiner sind. Es konnte jedoch kein Größenunterschied bezüglich Versuchsreihe **D3** festgestellt werden.

Betrachtet man weiterhin die Bandlücke der Partikel, kann auch hier, wie erwartet, kein Unterschied zwischen den einzelnen Experimenten dieser Versuchsreihe festgestellt werden (Tabelle 5.31).

Tabelle 5.31: Berechnete Bandlücken der PbBiO_2Br -Nanoflakes, die in Anwesenheit von OTAB unterschiedlicher Konzentrationen und PAS hergestellt wurden. Die erhaltenen Werte unterscheiden sich nur geringfügig voneinander und zeigen gegenüber der Referenz eine Blauverschiebung der Absorption von ca. 0,2 eV ($\approx 40 \text{ nm}$).

| Experiment | Aspekt- verhältnis | Bandlücke / nm | Bandlücke / eV |
|-------------|-----------------------|----------------|----------------|
| D4-1 | 0,17 | 477(5) | 2,60(2) |
| D4-2 | 0,16 | 477(5) | 2,60(2) |
| D4-3 | 0,19 | 479(5) | 2,59(2) |
| R | - | 525(5) | 2,36(2) |

Vergleicht man die erhaltenen Werte dieser Reihe mit denen von Versuchsreihe **C6**, zeigen die Partikel eine Blauverschiebung von lediglich 0,06 eV ($\approx 10 \text{ nm}$; **C6-1** vs. **D4-1**) bzw. von 0,12 eV ($\approx 20 \text{ nm}$; **C6-3** vs. **D4-3**). Dies verwundert jedoch nicht, da besonders die Partikel mit niedriger OTAB-Konzentration ähnliche Partikelgrößen aufweisen.

Weiterhin wurde auch bei diesen Partikeln die photokatalytische Performance mit Hilfe der Testreaktion „MB-Abbau“ verfolgt. Dazu bestimmte man die relative MB-

Konzentration durch kontinuierliche Probenentnahme aus der laufenden Photokatalyse (Abbildung 5.57).

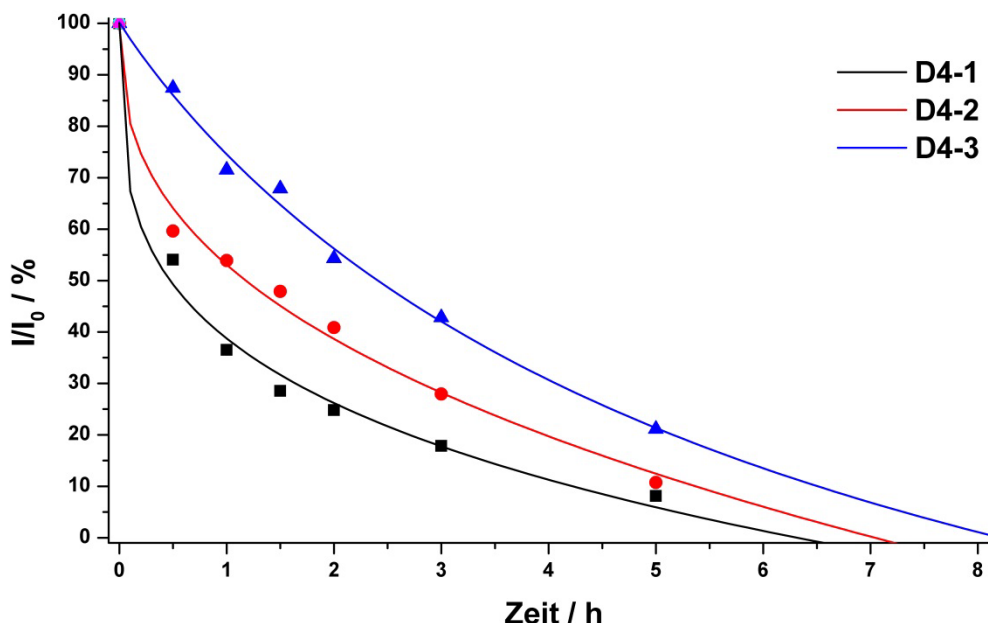


Abbildung 5.57: Zeitlicher Verlauf der relativen *MB*-Konzentration bei der Photokatalyse mit PbBiO_2Br -Nanopartikeln, die mit PAS und OTAB hergestellt wurden.

Die Auswertung der Spektren zeigt, dass Partikel aus dem Ansatz **D4-1** *MB* innerhalb von 6,5 h abbauen, jene aus Ansatz **D4-2** innerhalb von 7 h und Nanopartikel aus Ansatz **D4-3** den Farbstoff innerhalb von 8 h abbauen.

5.4.4 Synthese der Partikel im Lösungsmittelgemisch Dioctylether/ H_2O

Aufbauend auf den zuvor gemachten Beobachtungen, versuchte man die Synthese der PbBiO_2Br -Nanopartikel in einem Zweiphasensystem aus H_2O und Dioctylether (DOE) zu synthetisieren. Durch das Vorhandensein einer organischen und einer wässrigen Phase können sich Mizellen ausbilden, in denen die Nanopartikel synthetisiert werden, wodurch eine bessere Wachstumskontrolle bewerkstelligt wird. Die Partikel wurden, wie unter Kapitel 4.3.3 beschrieben, hergestellt. Bei allen Versuchen wurden PAS ($\beta = 50 \text{ mg/ml}$) und CTAB der Konzentration $0,06 \text{ mol/l}$ und $0,09 \text{ mol/l}$ verwendet.

Bei der Injektion der Bi^{3+} -haltigen Lösung entstand ein gelbes Präzipitat, was auf die Bildung von PbBiO_2Br rückschließen lässt. Nachdem die Apparatur auf Raumtemperatur abgekühlt worden war, bildete sich ein Dreiphasensystem aus einer farblosen wässrigen, einer gelben, geleeartigen und einer farblosen organischen Phase (Abbildung 5.58).

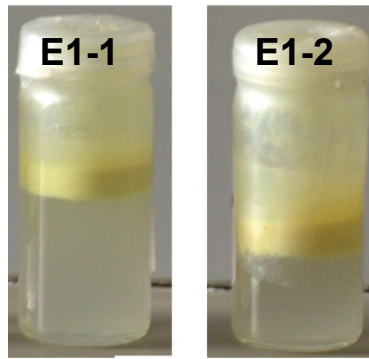


Abbildung 5.58: Im Zweiphasensystem erhaltene PbBiO_2Br -Nanopartikel nach Abkühlen auf Raumtemperatur. Bei allen Experimenten verwendete man CTAB als Co-Tensid. Die Ansätze **E1-1** und **E1-2** wurden mit einer Eduktkonzentration von 0,1 mol/l hergestellt.

Für die Aufnahme von Röntgenpulverdiffraktogrammen wurde jeweils ein Tropfen der gelben Phase auf die Trägerfolie aufgebracht und getrocknet. Die Auswertung dieser Daten ergab, dass PbBiO_2Br -Partikel gebildet wurden. Allerdings zeigen die Diffraktogramme bei $21,4^\circ$ und $24,4^\circ$ Fremdreflexe (Abbildung 5.59, mit „*“ markiert), welche dem CTAB-PAS-Netzwerk zugeschrieben werden können ^[166].

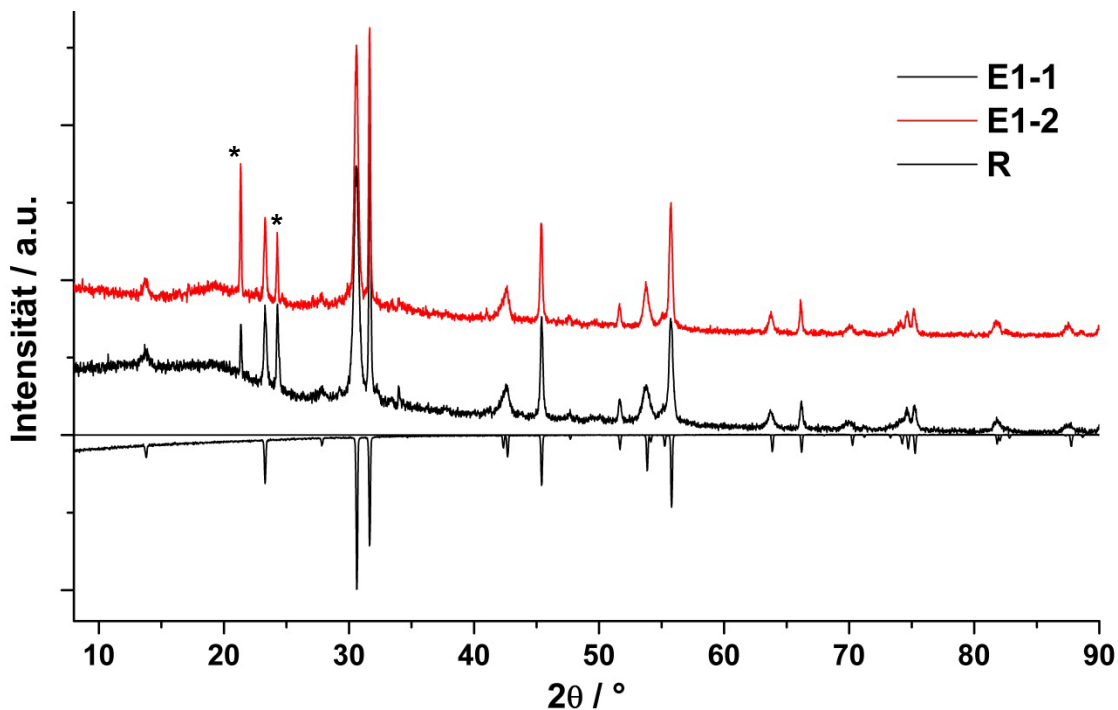


Abbildung 5.59: XRD-Aufnahmen von PbBiO_2Br -Partikeln, die im Zweiphasensystem aus DOE und H_2O in Anwesenheit von PAS und CTAB hergestellt wurden. Die Diffraktogramme weisen bei $21,4^\circ$ und $24,4^\circ$ Fremdreflexe (mit „*“ markiert) des CTAB-PAS-Netzwerkes auf.

Die Indizierung der PbBiO_2Br -Reflexe ergab ähnliche Ergebnisse wie bereits vorherige Versuche lieferten. Die ermittelte a -Zellkonstante war bei beiden Ansätzen nahezu identisch mit der Referenz, während die c -Gitterkonstante relativ stark zu

größeren Werten hin abweicht (Tabelle 5.32). Da auch hier die (hkl , $l \neq 0$)-Reflexe, wie auch bei den vorhergehenden Versuchen sehr breit sind, ist diese Abweichung auch im vorliegenden Fall analog zu oben zu erklären.

Tabelle 5.32: Übersicht über die Gitterkonstanten und Partikelgrößen der in DOE/H₂O hergestellten PbBiO₂Br-Nanopartikel. Die Partikel wurden in Anwesenheit von PAS und unterschiedlichen Mengen von CTAB hergestellt und weisen keine Unterschiede bezüglich der Partikelgrößen auf.

| Experiment | Zellkonstante $a / \text{\AA}$ | Zellkonstante $c / \text{\AA}$ | Zellvolumen $V / \text{\AA}^3$ | Größe (103) / nm | Größe (110) / nm |
|-------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------|---------------------|
| E1-1 | 3,989(1) | 12,832(3) | 204,3(1) | 26(3) | 170(5) |
| E1-2 | 3,990(1) | 12,815(4) | 204,1(1) | 28(3) | 167(5) |
| R | 3,988(1) | 12,782(1) | 203,3(1) | - | - |

Die Dicke der Partikel, die auch hier mit Hilfe der Scherrer-Gleichung anhand der Halbwertsbreite des (103)-Reflexes berechnet wurde, weist ähnliche Größen auf wie dies bei den Versuchsreihen **C3** bis **C6** der Fall war. Allerdings ist die Ausdehnung der Partikel in a/b -Richtung wesentlich größer als bei entsprechenden Versuchen ohne DOE.

Die Ermittlung der optischen Bandlücken gestaltete sich aufgrund der gelartigen Partikel als schwierig. Mit einer Tropfpipette wurden 3 Tropfen des Gels auf die übliche Menge BaSO₄ gebracht und verrieben. Den steifen Brei analysierte man dann wie gewohnt (Tabelle 5.33).

Tabelle 5.33: Aus DRS-Daten berechnete optische Bandlücken der Ansätze **E1-1** und **E1-2**. Wegen der gelartigen Konsistenz der Proben kann eine Verfälschung der Messergebnisse aufgrund von Lösungsmittelleffekten nicht ausgeschlossen werden. Darüber hinaus konnten keine Unterschiede im Absorptionsverhalten der Proben festgestellt werden.

| Experiment | Aspekt- verhältnis | Bandlücke / nm | Bandlücke / eV |
|-------------|-----------------------|----------------|----------------|
| E1-1 | 0,15 | 477(5) | 2,60(2) |
| E1-2 | 0,15 | 477(5) | 2,60(2) |
| R | - | 525(5) | 2,36(2) |

Die mittels dieser DRS-Daten ermittelten Bandlücken sind mit 2,60(2) eV etwas größer als für die Partikel dieser Größe erwartet. Allerdings kann ein Einfluss des den Partikeln anhaftenden Lösungsmittels auf die ermittelte Bandlücke nicht

ausgeschlossen werden. Verglichen mit der Referenz wiesen jedoch diese Proben eine Blauverschiebung der Absorption von 0,24 eV auf.

Mit den Partikeln aus Ansatz **E1-1** führte man im Anschluss die photokatalytische *MB*-Zersetzung durch. Dazu entnahm man 100 mg PbBiO_2Br -Gel mit einer Pipette und gab dazu 50 ml *MB*-Lösung. Die Partikel schwammen zunächst auf der wässrigen Phase, woraufhin die Lösung schnell gerührt wurde. Der zeitliche Verlauf der Photokatalyse zeigt, dass *MB* nur sehr langsam abgebaut wurde (Abbildung 5.60). Nach 5 h beobachtete man eine Zunahme der Absorption bei 664 nm. Die Trübung der entnommenen Probe konnte nicht, wie bei den vorherigen Messungen erfolgreich praktiziert, mit Hilfe von HCl beseitigt werden.

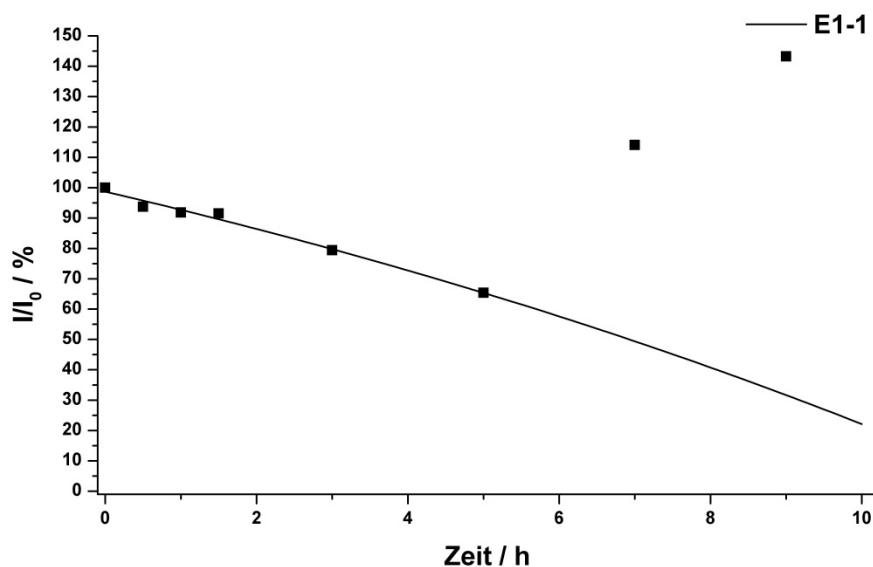


Abbildung 5.60: Zeitlicher Verlauf der *MB*-Konzentration relativ zur Ausgangskonzentration. Nach ca. 5 h Belichtungsdauer wurde ein Anstieg der Absorption bei 664 nm beobachtet. Dies ist auf diffuse Lichtstreuung der trüben Suspension zurückzuführen. Die Trübung konnte nicht, wie ansonsten erfolgreich praktiziert, mit HCl beseitigt werden.

Des Weiteren erfolgte die Synthese der PbBiO_2Br -Partikel im Lösungsmittelgemisch bei reduzierter Eduktkonzentration. Als Tensid wählte man erneut CTAB in zwei Konzentrationen (0,06 mol/l und 0,09 mol/l). Es bildete sich in beiden Ansätzen an der Phasengrenze von DOE und H_2O eine dritte, hellgelbe Phase mit gelartiger Konsistenz aus (Abbildung 5.61).

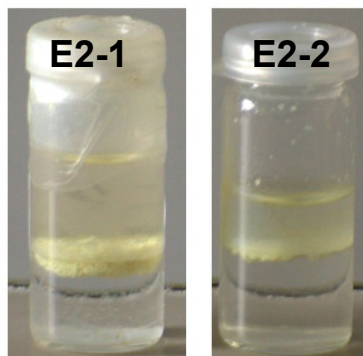


Abbildung 5.61: Im Zweiphasensystem erhaltene PbBiO_2Br -Nanopartikel nach Abkühlen auf Raumtemperatur. Bei allen Experimenten verwendete man CTAB als Co-Tensid. Die Ansätze **E2-1** und **E2-2** wurden mit einer Eduktkonzentration von 1 mmol/l hergestellt und enthielten eine Co-Tensidkonzentration von 0,06 mol/l (**E2-1**) bzw. 0,09 mol/l (**E2-2**).

Für die röntgendiffraktometrische Analyse gab man einen Tropfen der farbigen Substanz auf eine Trägerfolie. Die Pulverdiffraktogramme dieser Ansätze zeigen zwei scharfe Reflexe bei $21,4^\circ$ und $24,4^\circ$, welche auch hier dem CTAB-PAS-Netzwerk zuzuordnen sind (Abbildung 5.62, mit „*“ markiert). Darüber hinaus finden sich lediglich intensitätsschwache Reflexe (Abbildung 5.62). Diese Reflexe können $\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (mit „+“ markiert), Bi_2O_3 (mit „#“ markiert) und $\text{Pb}_2\text{OB}_2\text{r}$ (mit „Δ“ markiert), sowie zu PbBiO_2Br zugeordnet werden.

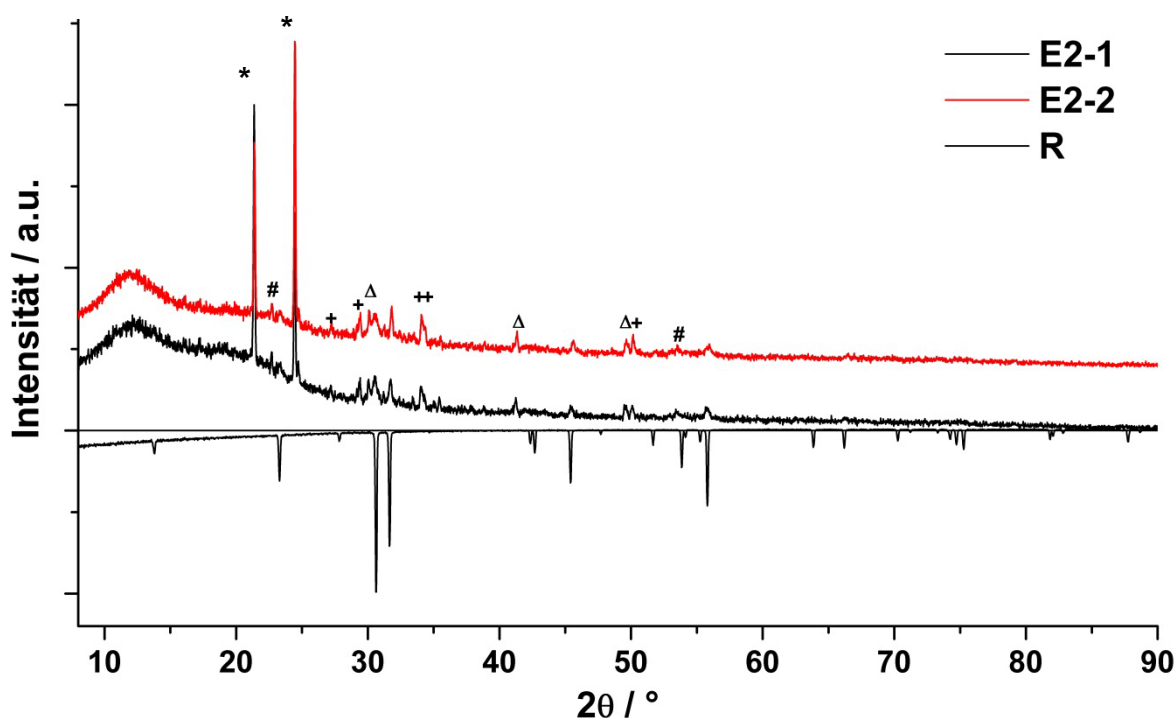


Abbildung 5.62: Diffraktogramme der PbBiO_2Br -Partikel, die mit reduzierter Eduktkonzentration in DOE/ H_2O hergestellt wurden. Die Diffraktogramme zeigen Nebenphasenreflexe sowie die zwei sehr intensiven Netzwerkreflexe bei $21,4^\circ$ und $24,4^\circ$ (mit „*“ markiert).

Die Diffraktogramme zeigen nur die 4 intensivsten Reflexe von PbBiO_2Br sowie jene einer Reihe von Nebenprodukten. Eine weitere Auswertung dieser Daten war somit nicht möglich, da Peaküberlagerungen im Bereich der (103)- und (110)-Reflexe eine Dekonvolution in einzelne Reflexe nicht zuließen. Aufgrund des Auftretens von Nebenphasen, welche einen nicht zu vernachlässigenden Anteil an der Probenzusammensetzung aufwiesen, wurde eine weitere Untersuchung dieser Partikel nicht mehr durchgeführt.

5.4.5 Abhängigkeit der Gitterkonstanten vom Br^- -Gehaltes der Produkte

In den vorherigen Kapiteln wurden PbBiO_2Br -Nanopartikel synthetisiert, die zum Teil erhebliche Abweichungen der Gitterkonstanten vom Bulk-Referenzmaterial zeigten. Die Vermutung liegt nahe, dass dies aufgrund von fehlenden Br^- -Ionen zwischen den $[\text{M}_2\text{O}_2]^+$ -Schichten geschieht. Dadurch wird die elektrostatische Abstoßung der Schichten untereinander größer, wodurch besonders die c -Gitterkonstante größer wird. Um dies zu belegen wurden BiOBr und PbO in unterschiedlichen stöchiometrischen Verhältnissen eingesetzt und bei 650°C für 14 d getempert. Die erhaltenen gelben Pulver wurden anschließend mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht und die erhaltenen Diffraktogramme ausgewertet (Tabelle 5.34).

Tabelle 5.34: Übersicht über die erhaltenen Gitterparameter der PbBiO_2Br -Proben, die mit unterschiedlichem Br^- -Gehalt synthetisiert wurden. Alle Proben wurden bei 650°C für 14 d getempert.

| Experiment | $n(\text{PbO}):n(\text{BiOBr})$ | Zellkonstante $a / \text{\AA}$ | Zellkonstante $c / \text{\AA}$ | Zellvolumen V $/ \text{\AA}^3$ |
|-------------|---------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|
| Fk-1 | 2,8 : 3,0 | 3,989(1) | 12,785(1) | 203,6(1) |
| Fk-2 | 2,9 : 3,0 | 3,986(1) | 12,798(1) | 203,4(1) |
| Fk-3 | 3,1 : 3,0 | 3,989(1) | 12,798(1) | 203,7(1) |
| Fk-4 | 3,2 : 3,0 | 3,989(1) | 12,820(1) | 203,9(1) |
| R | 1,0 : 1,0 | 3,988(1) | 12,782(1) | 203,3(1) |

Dabei zeigte sich, dass die c -Gitterkonstante der Probe **Fk-3** merklich vergrößert war, wohingegen die a -Gitterkonstante praktisch unverändert zur Referenz blieb. Erhöht man den PbO -Anteil im Vergleich zum BiOBr -Anteil, wird die c -

Gitterkonstante weiter vergrößert (Experiment **Fk-4**). Erhöht man hingegen den BiOBr-Anteil der Edukte, weichen die Gitterkonstanten nur geringfügig von denen der Referenz ab (Abbildung 5.63).

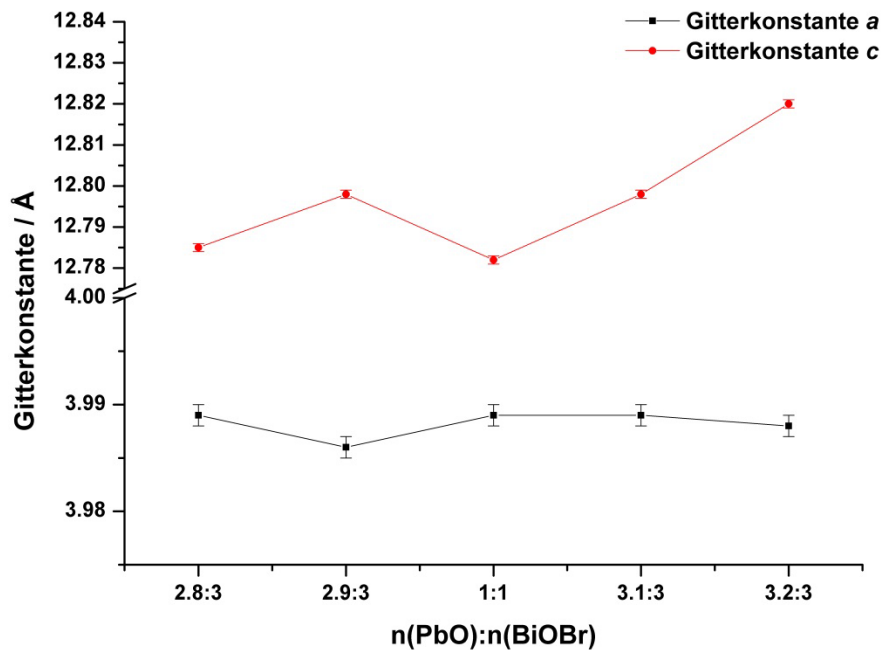


Abbildung 5.63: Gitterkonstanten von PbBiO_2Br mit unterschiedlichem Verhältnis von PbO zu BiOBr. Mit höherem PbO-Anteil nimmt die c-Gitterkonstante zu, die a-Gitterkonstante bleibt dabei nahezu unverändert.

Aufgrund dieser Ergebnisse ist ersichtlich, dass die Abweichung der c-Gitterkonstante von der Referenz bei den vorherigen Experimenten aufgrund eines geringeren Br^- -Anteils in den Nanopartikeln zurückzuführen ist.

5.4.6 Diskussion und Zusammenfassung der Ergebnisse

Die im vorhergegangenen Kapitel beschriebene Synthesemethode von PbBiO_2Br ermöglicht die Herstellung von Nanoflakes. Mit Hilfe der Präzipitationsmethode entstehen Nanopartikel, die sehr dünn und bezüglich der a/b -Fläche sehr ausgedehnt sind. Diese Partikelgeometrie bestätigt die Indizierung der Reflexe, welche verdeutlicht, dass die $(hkl, l \neq 0)$ -Reflexe sehr breit, die $(hk0)$ -Reflexe hingegen relativ schmal sind und somit die Partikelgröße entlang der c -Achse wesentlich kleiner ist als jene entlang der a/b -Achsen.

Vergleicht man die Halbwertsbreiten der entsprechenden Reflexe mit denen aus der Dispersionsmethode, wird der plättchenartige Charakter der Partikel deutlich. Die ermittelten XRD-Daten zeigen, dass die Nanopartikel im Vergleich zur Dispersionsmethode größer sind und eine stärkere Anisotropie der Wachstumsrichtung aufweisen. Diese Tendenz ist unabhängig vom Einsatz von Tensiden zu beobachten und wird einsichtig, wenn man die den beiden Darstellungsmethoden zugrundeliegenden Gegebenheiten gegenüberstellt. Bei der Dispersionsmethode findet, wie oben erwähnt, die Partikelbildung an $\text{Bi}_5\text{O}(\text{OH})_9(\text{NO}_3)_4$ -Precursorpartikeln statt. In Lösung befinden sich Pb^{2+} - und Br^- -Ionen, die dann bei Temperaturerhöhung zu PbBiO_2Br -Nanopartikeln an diesen Reaktionszentren reagieren. Dieser Effekt wird durch die Verwendung von PAS verstärkt, da sich PAS um die Präkursor anlagert.

Im Unterschied zur Dispersionsmethode treten bei der Präzipitationsmethode keine Reaktionszentren auf. Pb^{2+} -Ionen liegen gelöst vor. Zu diesen wird nun eine Lösung von Bi^{3+} - und Br^- -Ionen langsam hinzugegeben. PbBiO_2Br Partikel entstehen somit in der gesamten Lösung und nicht, wie oben, lokal an Reaktionszentren. Dies erklärt, warum PbBiO_2Br -Nanopartikel, die ohne PAS synthetisiert wurden, dicker aber kürzer sind als Partikel, die in PAS-haltigen Lösungen hergestellt werden. Durch das Fehlen von dispergierten Präkursoren richten sich die Polymere ungehindert in der Lösung aus und bilden dadurch ein Pseudonetzwerk an PAS-Strängen. Die Nanopartikel wachsen damit gerichtet entlang dieser Polymerstränge und bilden dünne, aber flächenmäßig ausgedehnte Nanoflakes (Abbildung 5.64). Fehlen die Polymere, ist die Vorzugsrichtung des Wachstums nicht mehr gegeben.

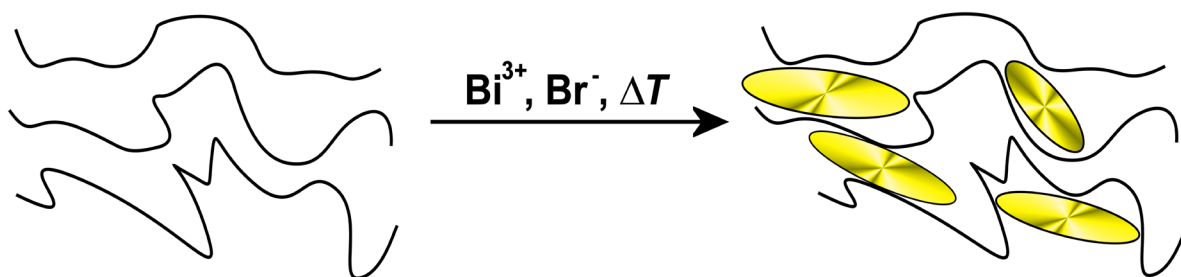


Abbildung 5.64: Schematische Darstellung der PbBiO_2Br -Bildung in einem PAS-Pseudonetzwerk. Die Partikel bilden sich nicht, wie bei der Dispersionsmethode, an Präkursor, um die sich PAS lagert, sondern zwischen den PAS-Strängen.

Die Versuche, die die Abhängigkeit der Partikelgröße von der PAS-Konzentration beleuchten sollten, ergaben keine Hinweise auf eine erhöhte Wachstumskontrolle bei sehr hohen PAS-Konzentrationen, wie sie bei der Dispersionsmethode der Fall war. Darüber hinaus zeigten die Versuche mit unterschiedlichen Co-Tensiden, dass die Partikelgröße von PbBiO_2Br -Nanopartikeln in begrenztem Maße durch die Wahl der Alkylkettenlänge und der Konzentration des verwendeten Co-Tensids abhängig ist. Man kann lediglich die Tendenz ableiten, dass bei längererkettigen Tensiden und höheren Konzentrationen etwas dickere Partikel entstehen als bei Synthesen, bei denen auf kationische Tenside verzichtet wird (Abbildung 5.65).

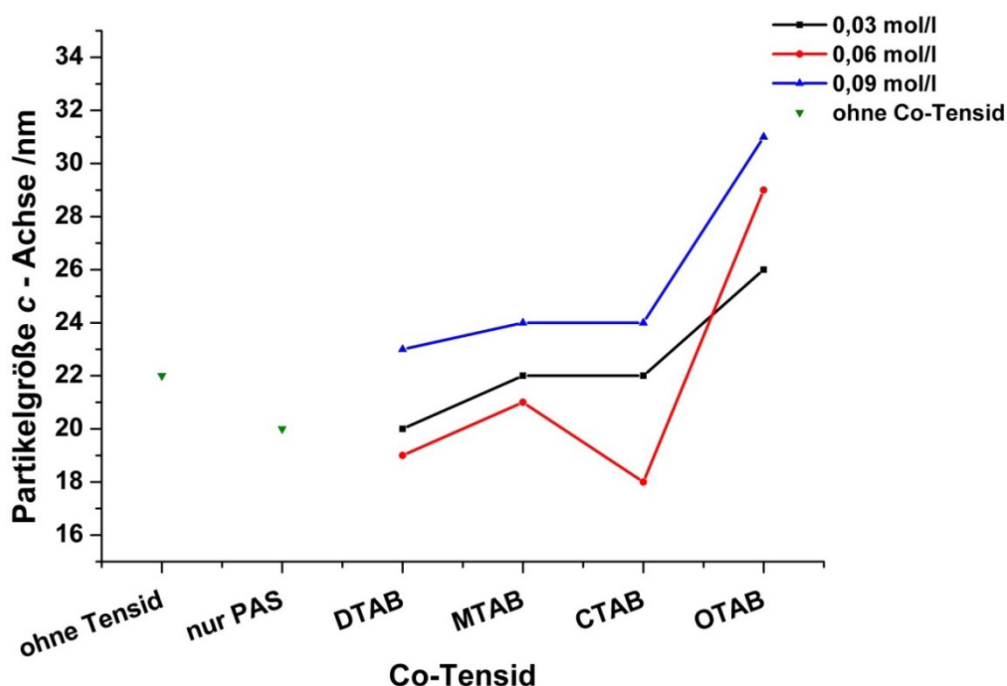


Abbildung 5.65: Partikeldicke der PbBiO_2Br -Nanoflakes in Abhängigkeit des verwendeten Co-Tensids in unterschiedlichen Konzentrationen. OTAB liefert tendenziell dickere Partikel, wobei der Unterschied innerhalb des Messfehlers liegt.

Betrachtet man die Partikelgrößen entlang der *a/b*-Achsen, zeigt sich ein anderes Bild. Die am wenigsten ausgedehnten Partikel erhält man bei Synthesen ohne Tenside, gefolgt von jenen, die in PAS-Lösungen hergestellt wurden. Werden kationische Tenside zur Reaktionslösung hinzugegeben, entstehen größere PbBiO_2Br Partikel. Erhöht man die Konzentration dieser Additive, bilden sich ebenfalls ausgedehntere Partikel (Abbildung 5.66).

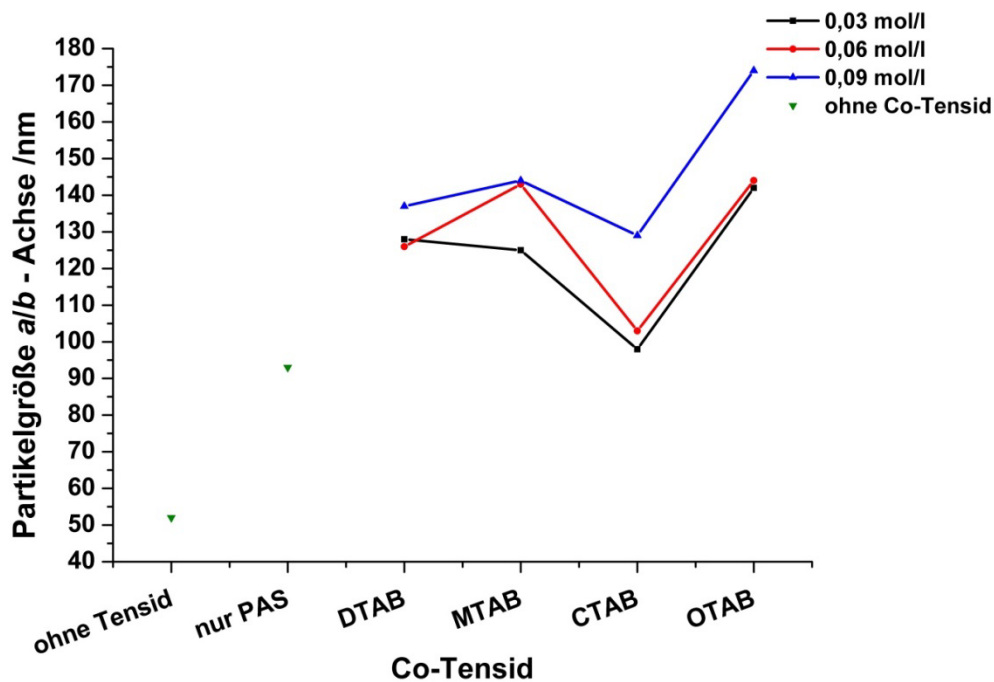


Abbildung 5.66: Partikelgröße von PbBiO_2Br -Nanoflakes in Abhängigkeit des verwendeten Co-Tensids in unterschiedlichen Konzentrationen. Partikel mit dem OTAB-Co-Tensid wachsen bei höheren Co-Tensidkonzentrationen zu größeren Kristalliten als Partikel, die mit kürzerkettigen Co-Tensiden hergestellt wurden.

Dieser Effekt tritt insbesondere bei größeren OTAB-Konzentrationen auf. Partikel hingegen, die mit CTAB synthetisiert wurden, weisen besonders bei niedrigeren Co-Tensidkonzentrationen merklich kleinere Partikel auf als bei anderen Tensiden. Für diese Beobachtung ist die Ausbildung eines PAS-Co-Tensid-Netzwerks verantwortlich. Dabei ist die Anordnung der PAS- und Co-Tensidmoleküle stark von den verwendeten Co-Tensiden abhängig. DTAB und MTAB ähneln sich bezüglich ihres HLB-Werts und bilden mit PAS in H_2O geordnete und relativ flexible Schichtstrukturen.^[166] Das Resultat dieser Schichten sind PbBiO_2Br -Partikel, die bevorzugt entlang dieser Schichten wachsen. Dadurch bilden sich relativ große und dünne PbBiO_2Br -Plättchen.

Verwendet man nun CTAB als Co-Tensid, wird das Dickenwachstum der Partikel stärker gehindert als bei den vorhergehenden Tensiden, was zur Entstehung von

kleineren Plättchen führt. Interessanterweise erhält man die größten Plättchen bei der Verwendung von OTAB. Dies liegt an den langkettigen, hydrophoben OTAB-Schwänzen, welche in wässrigen Systemen die Ausbildung lamellarer Strukturen bevorzugen. PbBiO_2Br -Partikel wachsen in den wässrigen Bereichen dieser Gebilde entlang der Schichten nahezu ungehindert, was die großen Partikelgrößen erklärt. Unterstützt wird diese These von der Tatsache, dass mit steigender Co-Tensidzugabe größere Flakes gebildet werden. Umgekehrt bedeutet das, dass die lamellaren Strukturen stärker ausgebildet werden, je höher die OTAB-Konzentration ist. Dadurch wird auch das PAS-OTAB-Netzwerk starrer, wodurch ausgedehnte wässrige Schichten entstehen, in denen die PbBiO_2Br -Partikel wachsen (Abbildung 5.67).

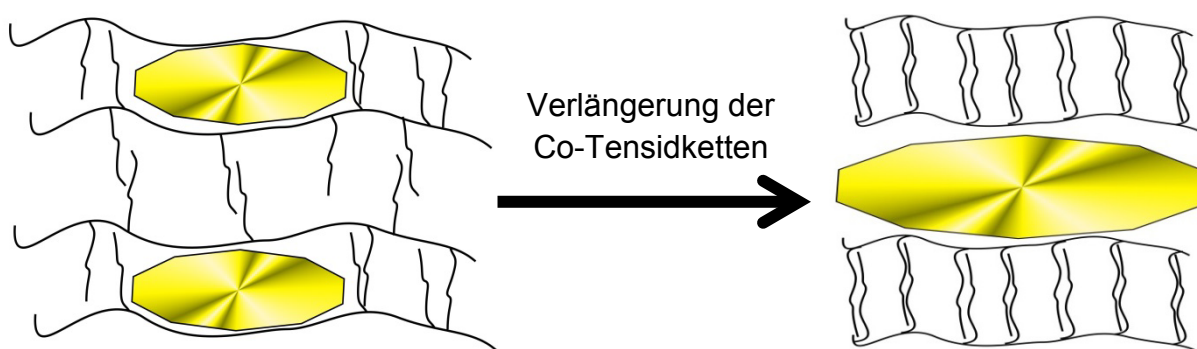


Abbildung 5.67: Schematische Darstellung des Einflusses der Kettenlänge des Co-Tensids auf die Partikelgröße von PbBiO_2Br -Nanopartikeln.

Betrachtet man des Weiteren die Bandlücken dieser Nanopartikel, wird deutlich, dass eine Reduktion der Partikelgröße lediglich einer Achse die Bandlücke zwar merklich im Vergleich zum Bulk erhöht, diese aber weit unter den Werten entsprechender Partikel bleibt, die durch die Dispersionsmethode synthetisiert wurden. Darüber hinaus kann keine Abhängigkeit der Bandlücke vom Aspektverhältnis beobachtet werden.

Die photokatalytischen Tests der Versuchsreihen **C5** und **C6** zeigten darüber hinaus, dass die erhaltenen Partikel, verglichen mit jenen aus der Dispersionsmethode, eine geringere photokatalytische Aktivität aufweisen. Dies liegt zum einen an den größeren Nanopartikeln, aber auch an den noch anhaftenden PAS und Co-Tensid-Molekülen. Diese blockieren die Partikeloberfläche, wodurch die Energieübertragung zu den *MB*-Molekülen gestört wird. Dieser Effekt wird umso deutlicher, je weiter ausgedehnt in *a/b*-Richtung die Partikel sind, da hier weniger Gesamtoberfläche für

die Photokatalyse zur Verfügung steht. Diese reduziert sich weiterhin durch das Tensid-Netzwerk, was zu Aktivitätseinbußen bei höheren Co-Tensid-Konzentrationen führt. Allerdings scheint dabei der Größeneffekt eine untergeordnete Rolle bei der Photokatalyse zu spielen. Beispielsweise weisen Partikel des Ansatzes **C5-3** eine ähnliche Partikelgröße auf als die von Ansatz **C6-1**, jedoch bleibt die photokatalytische Aktivität dieser Partikel weit hinter diesen.

Des Weiteren zeigen die Versuchsreihen mit lediglich 10% Eduktkonzentration, dass mit Hilfe von PAS Partikel synthetisiert werden, die in allen drei Raumrichtungen kleiner als Nanopartikel der entsprechenden Ansätze der konzentrierteren Lösungen waren. Der Vergleich der Partikelgrößen der *a/b*-Richtung zeigt, dass die Partikel mit DTAB in etwa die Größe der Partikel aufweisen, die mit PAS hergestellt wurden. Experimente mit CTAB ergaben etwas größere Partikel. Die kleinsten Nanopartikel wurden überraschenderweise mit OTAB als Co-Tensid erhalten. Ebenso erhielt man mit höheren Co-Tensidkonzentrationen tendenziell kleinere PbBiO_2Br -Partikel (Abbildung 5.68).

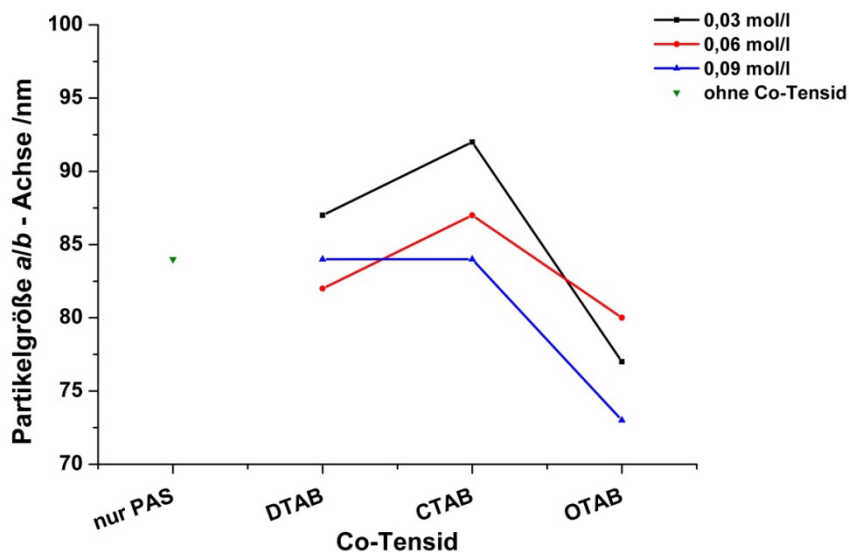


Abbildung 5.68: Partikelgröße von PbBiO_2Br -Nanoflakes, hergestellt mit reduzierter Eduktkonzentration in Abhängigkeit des verwendeten Co-Tensids unterschiedlicher Konzentration.

Allerdings war, im Gegensatz zu den konzentrierteren Lösungen, bei diesen Versuchen kein eindeutiger Trend hinsichtlich der Wachstumskontrolle der unterschiedlichen Co-Tenside erkennbar.

Betrachtet man die Partikelgröße entlang der *c*-Achse, stellt man fest, dass die erhaltenen Nanoflakes dünner sind als jene, die mit konzentrierteren Eduktlösungen hergestellt wurden. Auch sind Partikel, die ohne Co-Tenside hergestellt wurden,

dicker als diejenigen, die man mit Co-Tensiden erhält (Abbildung 5.69). Weiterhin werden mit kurzkettigen Co-Tensiden ebenfalls dünnere Partikel als mit langkettigen synthetisiert. Tendenziell erhält man beispielsweise etwas dickere Partikel bei der Verwendung von OTAB als von CTAB oder DTAB. Diese Tendenz zeigte sich auch bei der vorherigen Versuchsreihe bei Standardeduktkonzentrationen.

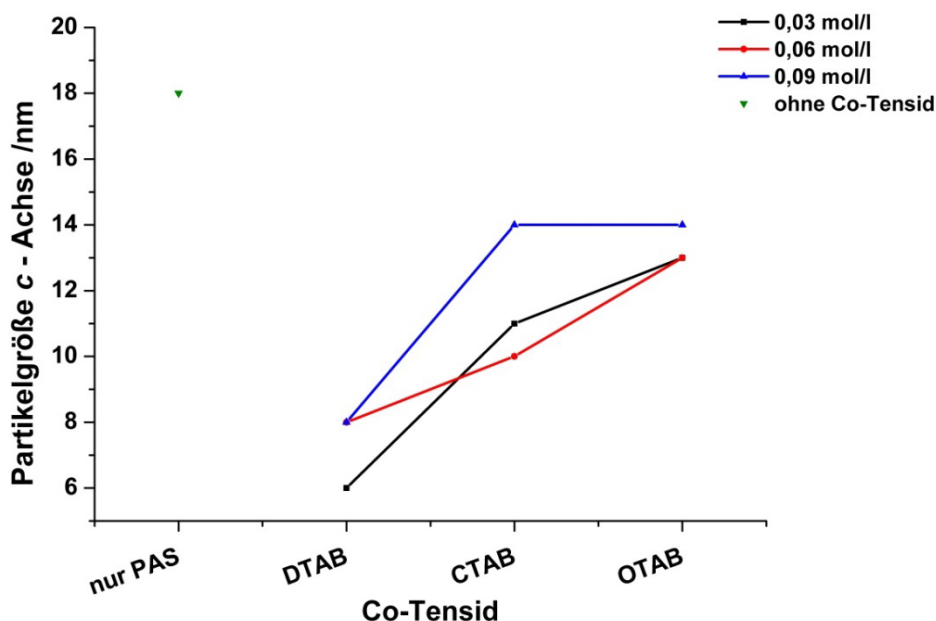


Abbildung 5.69: Partikeldicke der PbBiO_2Br -Nanoflakes in Abhängigkeit des verwendeten Co-Tensids in unterschiedlichen Konzentrationen. OTAB liefert tendenziell dickere Partikel, wobei der Unterschied innerhalb des Messfehlers liegt.

Allerdings erhält man bei diesen Experimenten mit CTAB im Gegensatz zu vorherigen Ansätzen nicht die kleinsten PbBiO_2Br -Nanoflakes.

Vergleicht man weiterhin die Bandlücken dieser Versuchsreihen mit den entsprechenden Experimenten aus vorherigen Reihen, stellt man fest, dass die Bandlücken etwas größer sind. Vergleicht man beispielsweise die CTAB Ansätze **C5-2** und **D3-2**, ergibt sich eine Vergrößerung der Bandlücke um 0,07 eV (≈ 15 nm). Die Partikelgrößen unterscheiden sich jedoch hauptsächlich entlang der a/b -Fläche und nur zu einem geringen Teil entlang der c -Richtung, wodurch ihr recht ähnliches Absorptionsverhalten erklärbar ist.

Interessanterweise zeigen die Partikel, die in CTAB hergestellt wurden (Versuchsreihe **D3**), eine vergleichbar gute photokatalytische Aktivität wie Partikel, die mit der Dispersionsmethode in EG und PAS (Ansatz **A4-1**) hergestellt wurden. Diese Partikel haben zudem eine vergleichbare Partikeldicke, sind aber, wenn man die a/b -Richtung betrachtet, wesentlich kleiner. Zudem beobachtet man bei den

Photokatalysatoren aus Ansatz **D3** keine Schwarzfärbung während der Photokatalyse. Weiterhin erkennt man bei dieser Versuchsreihe, dass Partikel mit höherer CTAB-Konzentration eine schlechtere photokatalytische Aktivität aufweisen als Partikel mit geringerer CTAB-Konzentration.

Die katalytische Aktivität der Nanopartikel, die mit OTAB der Konzentration 0,03 mol/l (**D4-1**) und 0,06 mol/l (**D4-2**) hergestellt wurden, ist vergleichbar mit der Aktivität der Partikel aus Ansatz **D3-3**. Die Partikel aus Ansatz **D4-3** weisen dabei eine vergleichsweise geringe Aktivität auf.

Wie oben erörtert, bilden sich aufgrund des PAS-Co-Tensid-Netzwerks plättchenartige Nanopartikel. Mit Hilfe des Lösungsmittelgemisches aus DOE und H₂O wurde daher versucht, die Netzwerkstruktur zu beeinflussen und damit PbBiO₂Br-Nanopartikel kleinerer Größe mittels der Präzipitationsmethode zu erhalten. Die Versuche ergaben jedoch, dass die plättchenartigen Partikel eine ähnliche Partikelgröße aufwiesen wie jene, die ohne organische Lösungsmittel hergestellt wurden. Die Partikel bildeten sich jedoch in einem Gel, welches eine geringere Dichte als Wasser und eine höhere Dichte als DOE aufweist. Daher schwimmen diese Nanopartikel auf wässrigen Systemen, wodurch die photokatalytische Aktivität der Partikel stark herabgesenkt wird.

Die Reduktion der Eduktkonzentration lieferte Partikel, die nicht phasenrein waren.

Vergleicht man nun abschließend die Partikeldicken (gleichbedeutend mit der Partikelgröße, die aus dem (103)-Reflex berechnet wurde) mit der katalytischen Aktivität, findet man, dass dünnere Partikel photokatalytisch aktiver sind als dickere. Dabei spielt die Größe der Nanopartikel entlang der *a/b*-Richtung eine untergeordnete Rolle. Somit ist die Einführung neuer PbBiO₂Br-Grenzflächen, die auf die Reduktion der *c*-Achse der Partikel basiert (Abbildung 5.70), gleichbedeutend mit dem Entstehen neuer photokatalytisch aktiver Zentren.

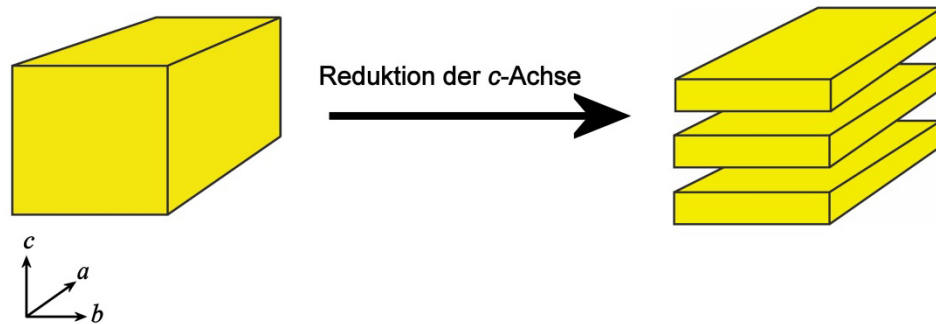


Abbildung 5.70: Schematische Darstellung der Reduktion der c-Achse von einzelnen Partikeln. Bulkpartikel (links) weisen das gleiche Volumen sowie die gleiche Oberfläche entlang der a und b Achsen auf, im Vergleich zu den Nanopartikeln (rechts) ist die Fläche, die senkrecht zur c -Achse steht, stark vergrößert.

Ein weiterer wichtiger Parameter ist dabei die Co-Tensid-Konzentration. Ist diese vergleichsweise hoch, findet der Farbstoffabbau langsamer statt. Dies bedeutet somit, dass die katalytisch aktive Fläche negativ geladen ist, da die kationischen Tenside sich an diese Oberfläche heften. Dadurch senken sie bei höherer Konzentration die Aktivität der Partikel. Dieser Effekt bleibt bei geringeren Co-Tensidkonzentrationen aufgrund des anionischen PAS-Polymers, welches an den Partikeln haftet und somit ebenfalls elektrostatische Wechselwirkungen mit den Co-Tensiden eingeht, weniger stark ausgeprägt.

Somit ist die Br^- -haltige Schicht der PbBiO_2Br -Partikel die äußere Schicht des Halbleiters und für die photokatalytische Wirkung dieser Substanz maßgeblich verantwortlich.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit beschäftigte sich hauptsächlich mit der Herstellung und der Charakterisierung von PbBiO_2Br -Nanopartikeln für photokatalytische Reaktionen. Dabei wurden zwei verschiedene Herangehensweisen gewählt. Die Dispersionsmethode, welche bereits für die Synthese von anderen Nanopartikeln eingesetzt wurde, konnte erfolgreich zur Synthese von PbBiO_2Br -Nanopartikeln angewandt und modifiziert werden. Dabei waren Versuchsparameter, wie Reaktionszeit, Synthesetemperatur, Dispersionsmittel und Natriumpolyacrylat-Konzentration von entscheidender Bedeutung für die Partikelgröße der erhaltenen Teilchen.

Weiterhin wurde mit der Präzipitationsmethode eine zusätzliche Möglichkeit gefunden, nanoskaliertes PbBiO_2Br herzustellen. Auch hier konnte die Partikelgröße durch Syntheseparameter, wie Eduktkonzentration, Einsatz, Konzentration und Art eines Co-Tensids sowie durch die Verwendung von Natriumpolyacrylat bei der Synthese beeinflusst werden.

PbBiO_2Br -Nanopartikel, die mittels Dispersionsmethode aus $\text{Bi}_5\text{O}(\text{OH})_9(\text{NO}_3)_4$, $\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ und NaBr hergestellt wurden, waren von plättchenförmiger Gestalt, wobei das Partikelwachstum entlang der *c*-Gitterkonstante stärker gehemmt war als entlang der *a*- und *b*-Gitterkonstanten. Ihre Größe war stark von der gewählten verwendeten Synthesetemperatur und geringfügig von der Reaktionszeit abhängig. Bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen (80 °C und 100 °C) erhielt man in Ethylenglycol nach 3 d phasenreine Produkte mit einer Partikelgröße von rund 15 nm x 30 nm. Kürzere Reaktionszeiten führten hingegen zu Nebenphasen. Die Partikel zeigten ein starkes Agglomerationsverhalten, wie TEM-Aufnahmen zeigten. Darüber hinaus eignete sich diese Analysemerode aufgrund der plättchenförmigen, agglomerierten Partikel nicht für die Bestimmung der Partikelgröße. Mit Hilfe von thermogravimetrischen Untersuchungen und IR-Absorptionsspektren stellte man fest, dass Ethylenglycol noch an den Partikeln haften blieb. Die Bestimmung der optischen Bandlücke der Partikel zeigte außerdem, dass die vermessenen Proben eine starke Blauverschiebung der Lichtabsorption zeigten. Die an diesen Produkten durchgeführte photokatalytische Testreaktion zeigte, dass ihre Aktivität größer war als die des Bulkmaterials. Allerdings färbten sich trockene Pulverproben bei Belichtung schwarz, was die Aktivität der Nanopartikel besonders in sauerstofffreien Systemen, wie die enantioselektive photokatalytische Alkylierung, stark beeinträchtigte. Diese

Schwarzfärbung war das Resultat der Reduktion von Bi^{3+} zu Bi^0 aufgrund von Ethylenglycol und wurde auch in ethylenglycolhaltigen Dispersionen mit Bulkpartikeln beobachtet. Deshalb wurde die Synthese in H_2O durchgeführt. Diese Partikel waren zwar etwas größer, konnten aber bei der photokatalytischen Anwendung bessere Resultate als Bulkpartikel erzielen.

Um die katalytische Aktivität weiter zu verbessern, wurde versucht, das Wachstum der Nanopartikel in wässrigen Dispersionen besser zu beeinflussen. Dazu verwendete man Natriumpolyacrylat in aufsteigender Konzentration ($\beta = 50 \text{ mg/ml}$ bis $\beta = 800 \text{ mg/ml}$). Die entstandenen Produkte hatten vergleichbare Partikelgrößen von rund $5 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$ sowie, im Rahmen der Messtoleranz, die gleiche Bandlücke. Allerdings zeigten nur die Produkte aus 50 mg/ml und 100 mg/ml Natriumacrylat-Lösung im photokatalytischen Metyhlenblau-Abbau akzeptable Leistungen. Höhere Polymerkonzentrationen verlangsamten den Farbstoffabbau derartig, dass Partikel mit einem Natriumacrylat-Gehalt von 800 mg/ml die vorgegebene Methylenblau-menge nach 12 h Belichtung nur zu 30% abbauten. Somit eignete sich diese Darstellungsmethode zwar, möglichst kleine PbBiO_2Br Nanokristalle zu synthetisieren, jedoch waren diese größtenteils für eine Anwendung in der Photokatalyse ungeeignet.

Darüber hinaus konnte aus den erhaltenen Daten abgeleitet werden, dass sich PbBiO_2Br -Nanopartikel an Reaktionszentren, die durch die $\text{Bi}_5\text{O}(\text{OH})_9(\text{NO}_3)_4$ -Präkursor bestimmt werden, bilden. Daher ist eine feine Verteilung der Präkursor vor der eigentlichen Reaktion für die spätere Partikelgröße maßgeblich.

Um das Partikelwachstum besser kontrollieren zu können, entwickelte man eine präkursorfremde Methode für die Synthese von PbBiO_2Br . Dabei griff man auf die Präzipitation der Partikel aus basischer Lösung zurück. Als Ausgangsmaterialien wurden $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ in wässriger HBr und $\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ separat in wässriger NaOH gelöst. Zur Partikelbildung wurde die saure Lösung langsam in die basische gegeben, woraufhin sich PbBiO_2Br -Nanopartikel bildeten.

Die Produkte dieser Reaktion waren von plättchenartiger Gestalt, die rund 20 nm dick waren. Die Partikelgröße in a/b -Richtung betrug 50 nm . Der Einsatz von Natriumpolyacrylat führte zur Ausbildung von gleich dicken, aber wesentlich längeren Nanoplättchen mit einer Größe von ca. $20 \text{ nm} \times 90 \text{ nm}$. Die Konzentration des Polymers bei der Synthese hatte dabei nahezu keinen Einfluss auf die Partikelgröße.

Daraufhin wurde die Synthese mit kationischen Co-Tensiden der allgemeinen Zusammensetzung $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ mit unterschiedlich langen aliphatischen Schwanzgruppen durchgeführt. Dabei blieb die Partikeldicke bei Alkylkettenlängen bis 16 Kohlenstoffatomen ($n = 15$) nahezu konstant bei ca. 20 nm, allerdings waren die Partikellängen relativ stark von der Kettenlänge abhängig. Sie betrug bei DTAB unabhängig von der Co-Tensidkonzentration 125 nm, bei MTAB 125 nm (0,03 mol/l Co-Tensid) bis 145 nm (0,06 und 0,09 mol/l Co-Tensid) und bei CTAB 100 nm (0,03 und 0,06 mol/l Co-Tensid) bzw. 130 nm (0,09 mol/l Co-Tensid). Partikel, die mit Hilfe von OTAB synthetisiert wurden, waren bei allen Co-Tensidkonzentrationen mit rund 30 nm dicker und zeigten eine Länge von 145 nm (0,03 und 0,06 mol/l Co-Tensid) bzw. 175 nm (0,09 mol/l). Alle Partikel zeigten eine Blauverschiebung der Lichtabsorption, die jedoch weniger stark ausgeprägt war als bei Produkten der Dispersionsmethode. Weiterhin waren diese Produkte bei der photokatalytischen Testreaktion wesentlich ineffektiver als die Partikel der Dispersionsmethode. Es zeigte sich zudem, dass die Aktivität mit zunehmender Co-Tensidkonzentration abnimmt.

Daraufhin wurde die Eduktkonzentration um 90 % verringert und die Synthesen wurden ohne Tenside sowie mit Natriumpolyacrylat und DTAB, CTAB bzw. OTAB durchgeführt. Ohne Tenside wurden große PbBiO_2Br -Partikel synthetisiert. Durch den Einsatz von Natriumpolyacrylat bei der Synthese wurden Nanopartikel hergestellt, die 20 nm dick und 85 nm lang waren. Daraufhin wurden die Partikel in Lösungen mit Co-Tensiden in drei unterschiedlichen Konzentrationen synthetisiert. Jetzt erhielt man Partikel mit lediglich 10 nm Dicke und 85 nm Länge. Die Partikelgröße war bei diesem Co-Tensid nahezu unabhängig von seiner Konzentration. Auch die Bandlücken der Produkte waren im Rahmen des Messfehlers gleich. Die Nanopartikel, die mit CTAB hergestellt wurden, zeigten ebenfalls eine Partikeldicke von ca. 10 nm und eine Länge von 90 nm. Partikel aus OTAB-haltigen Lösungen dagegen waren mit 13 nm etwas dicker, allerdings waren sie mit rund 75 nm Partikellänge wesentlich kürzer. Der photokatalytische Methylenblau-Abbau, der durch die CTAB- und OTAB-haltigen PbBiO_2Br -Nanopartikel erfolgte, zeigte, dass die dünneren CTAB-Produkte den Farbstoff effektiver zerstörten als die dickeren OTAB-Produkte. Weiterhin waren Partikel mit höheren Co-Tensid-Konzentrationen bei nahezu gleicher Partikelgröße ineffektiver.

Aufgrund dessen ist die Br^- -Schicht, die an der Oberfläche der Kristalle ist, für die Photokatalyse entscheidend.

Des Weiteren wurde die Synthese in einem Gemisch aus Dioctylether und H_2O unter Verwendung von Natriumpolyacrylat und CTAB hergestellt. Die Nanopartikel waren dicker (27 nm) und länger (170 nm) als jene, die ohne Ether hergestellt wurden. Außerdem hatten sie eine gelartige Konsistenz und schwammen auf H_2O . Die photokatalytische Performance dieser Partikel war jedoch nur gering.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse liefern die Grundlage für die weitere Synthese von photokatalytisch aktiven Nanopartikeln. So können beispielsweise die Experimente auf andere Verbindungen, wie PbBiO_2Cl und PbBiO_2I , erweitert werden. Gerade in Zeiten knapper fossiler Rohstoffe und auftretendem Energiemangel sind nanoskalierte Photokatalysatoren, die mit geringerem Materialeinsatz eine größere photokatalytische Aktivität zeigen, im Focus von Industrie und Forschung. Die hier vorgestellten Syntheserouten für PbBiO_2Br benötigen vergleichsweise geringe Reaktionstemperaturen und liefern Nanopartikel, die in der Photokatalyse im Vergleich zu Bulkpartikeln weniger Zeit für einen vollständigen Abbau eines Farbstoffes benötigen.

Allerdings ist gerade bei der Beeinflussung der Partikelgröße noch großer Spielraum für weitere Forschungen. So können beispielsweise bei der Präzipitation weitere Tenside und Polymere verwendet werden. Auch kann bei der Dispersionsmethode auf andere Arten der Heizung, wie z.B. Mikrowellenheizung, zurückgegriffen werden, um den Einfluss auf das Partikelwachstum zu untersuchen.

Darüber hinaus sollte der Einsatz von PbBiO_2Br -Nanopartikeln als Trägerkatalysatoren untersucht werden. Die Partikel könnten mit fotoinstabilen Photokatalysatoren, wie beispielsweise Ag_3PO_4 , beschichtet werden und zu immenser Aktivitätssteigerung und Photostabilität führen.

7 Literaturverzeichnis

- [1] Zsigmondy, R., *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1898**, 301, 361-387.
- [2] Dankesreiter, S., *Advanced Synthesis of Gold and Zirconia Nanoparticles and Their Characterization*. Diplomica Verlag: Hamburg, **2011**.
- [3] Kaiser, J.; Leppert, L.; Welz, H.; Polzer, F.; Wunder, S.; Wanderka, N.; Albrecht, M.; Lunkenbein, T.; Breu, J.; Kümmel, S.; Lu, Y.; Ballauff, M., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, 14, 6487-6495.
- [4] Wu, S.; Schell, A. W.; Lublow, M.; Kaiser, J.; Aichele, T.; Schietinger, S.; Polzer, F.; Kuehn, S.; Guo, X.; Benson, O.; Ballauff, M.; Lu, Y., *Colloid Polym. Sci.*, **2013**, 291, 585-594.
- [5] Baaziz, W.; Begin-Colin, S.; Pichon, B. P.; Florea, I.; Ersen, O.; Zafeirotos, S.; Barbosa, R.; Begin, D.; Pham-Huu, C., *Chem. Mater.*, **2012**, 24, 1549-1551.
- [6] Zhang, L.; Dong, W.-F.; Tang, Z.-Y.; Song, J.-F.; Xia, H.; Sun, H.-B., *Opt. Lett.*, **2010**, 35, 3297-3299.
- [7] Cao, S.-W.; Fang, J.; Shahjamali, M. M.; Wang, Z.; Yin, Z.; Yang, Y.; Boey, F. Y. C.; Barber, J.; Loo, S. C. J.; Xue, C., *CrystEngComm*, **2012**, 14, 7229-7235.
- [8] Zhou, X.; Liu, G.; Yu, J.; Fan, W., *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 21337-21354.
- [9] Burda, C.; Lou, Y.; Chen, X.; Samia, A. C. S.; Stout, J.; Gole, J. L., *Nano Lett.*, **2003**, 3, 1049-1051.
- [10] Chu, D.; Yuan, X.; Qin, G.; Xu, M.; Zheng, P.; Lu, J.; Zha, L., *J. Nanopart. Res.*, **2008**, 10, 357-363.
- [11] Djerdj, I.; Tonejc, A. M., *J. Alloys Compd.*, **2006**, 413, 159-174.
- [12] Nah, Y.-C.; Paramasivam, I.; Schmuki, P., *ChemPhysChem*, **2010**, 11, 2698-2713.
- [13] Rajh, T.; Poluejto, O. G.; Thurnauer, M. C., Charge Separation in Titanium Oxide Nanocrystalline Semiconductors Revealed by Magnetic Resonance. In *Chemical Physics of Nanostructured Semiconductors*, Kokorin, A. I.; Bahnemann, D. W., Eds. VSP: Utrecht, **2003**, pp 1-34.
- [14] Sonawane, R. S.; Ramakrishna, S., *Mater. Sci. Eng., B*, **2012**, 177, 652-660.
- [15] Zhang, N.; Liu, S.; Fu, X.; Xu, Y.-J., *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 5042-5052.
- [16] Zhang, N.; Zhang, Y.; Pan, X.; Fu, X.; Liu, S.; Xu, Y.-J., *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 23501-23511.
- [17] Wang, T.; Jin, Z.; Liu, T.; Li, W.; Ni, Y., *J. Am. Ceram. Soc.*, **2010**, 93, 1927-1933.
- [18] Graetzel, M., *Acc. Chem. Res.*, **1981**, 14, 376-384.
- [19] Karakitsou, K. E.; Verykios, X. E., *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 1184-1189.
- [20] Bard, A. J.; Fox, M. A., *Acc. Chem. Res.*, **1995**, 28, 141-145.
- [21] Negele, C.; Haase, J.; Leitenstorfer, A.; Mecking, S., *ACS Macro Lett.*, **2012**, 1343-1346.

- [22] Ruedas-Rama, M. J.; Walters, J. D.; Orte, A.; Hall, E. A. H., *Anal. Chim. Acta*, **2012**, 751, 1-23.
- [23] Smith, W. E.; Brownell, J.; White, C. C.; Afsharinejad, Z.; Tsai, J.; Hu, X.; Polyak, S. J.; Gao, X.; Kavanagh, T. J.; Eaton, D. L., *ACS Nano*, **2012**, 6, 9475-9484.
- [24] Rolfe, P., *Sens. Mater.*, **2012**, 24, 275-302.
- [25] Cho, I.-S.; Lee, S.; Noh, J. H.; Choi, G. K.; Jung, H. S.; Kim, D. W.; Hong, K. S., *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 18393-18398.
- [26] Shi, J.; Shen, S.; Chen, Y.; Guo, L.; Mao, S. S., *Opt. Express*, **2012**, 20, A351-A359.
- [27] Goesmann, H.; Feldmann, C., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 1362-1395.
- [28] Amendola, V.; Meneghetti, M., *J. Mater. Chem.*, **2007**, 17, 4705-4710.
- [29] Mahuya, C.; Sreetama, D.; Chattapadhyay, S.; Sarkar, S.; Sanyal, D.; Chakrabarti, A., *Nanotechnol.*, **2004**, 15, 1792-1796.
- [30] Wu, T.; Zhou, X.; Zhang, H.; Zhong, X., *Nano Res.*, **2010**, 3, 379-386.
- [31] Ambrosi, M.; Fratini, E.; Canton, P.; Dankesreiter, S.; Baglioni, P., *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 23497-23505.
- [32] Feldmann, C.; Jungk, H.-O., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 359-362.
- [33] Feldmann, C., *Scr. Mater.*, **2001**, 44, 2193-2196.
- [34] Jungk, H. O.; Feldmann, C., *J. Mater. Sci.*, **2001**, 36, 297-299.
- [35] Feldmann, C.; Metzmacher, C., *J. Mater. Chem.*, **2001**, 11, 2603-2606.
- [36] Zhang, X.; Ai, Z.; Jia, F.; Zhang, L., *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 747-753.
- [37] Jiang, Z.; Yang, F.; Yang, G.; Kong, L.; Jones, M. O.; Xiao, T.; Edwards, P. P., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2010**, 212, 8-13.
- [38] Henle, J.; Simon, P.; Frenzel, A.; Scholz, S.; Kaskel, S., *Chem. Mater.*, **2007**, 19, 366-373.
- [39] Shang, M.; Wang, W.; Zhang, L., *J. Hazard. Mater.*, **2009**, 167, 803-809.
- [40] Wang, W.; Huang, F.; Lin, X.; Yang, J., *Catal. Commun.*, **2008**, 9, 8-12.
- [41] Pfitzner, A.; Pohla, P., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2009**, 635, 1157-1159.
- [42] Shan, Z.; Wang, W.; Lin, X.; Ding, H.; Huang, F., *J. Solid State Chem.*, **2008**, 181, 1361-1366.
- [43] Földner, S.; Pohla, P.; Bartling, H.; Dankesreiter, S.; Stadler, R.; Gruber, M.; Pfitzner, A.; König, B., *Green Chem.*, **2011**, 13, 640-643.
- [44] Liu, Y.; Chen, X.; Li, J.; Burda, C., *Chemosphere*, **2005**, 61, 11-18.
- [45] Ullah, R.; Dutta, J., *J. Hazard. Mater.*, **2008**, 156, 194-200.
- [46] Ungelenk, J.; Feldmann, C., *Appl. Catal., B*, **2011**, 102, 515-520.
- [47] Reutergårdh, L. B.; Ilangphasuk, M., *Chemosphere*, **1997**, 35, 585-596.
- [48] Sayama, K.; Arakawa, H., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1997**, 93, 1647-1654.
- [49] Kato, H.; Kobayashi, H.; Kudo, A., *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 12441-12447.

- [50] Kudo, A.; Miseki, Y., *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 253-278.
- [51] Zou, Z.; Ye, J.; Sayama, K.; Arakawa, H., *Nature*, **2001**, 414, 625-627.
- [52] Kalyanasundaram, K.; Borgarello, E.; Duonghong, D.; Grätzel, M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1981**, 20, 987-988.
- [53] Duonghong, D.; Borgarello, E.; Graetzel, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 4685-4690.
- [54] Cermenati, L.; Richter, C.; Albini, A., *Chem. Commun.*, **1998**, 805-806.
- [55] Soana, F.; Sturini, M.; Cermenati, L.; Albini, A., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2000**, 699-704.
- [56] Kočí, K.; Obalová, L.; Matějová, L.; Plachá, D.; Lacný, Z.; Jirkovský, J.; Šolcová, O., *Appl. Catal., B*, **2009**, 89, 494-502.
- [57] Dey, G. R., *J. Nat. Gas Chem.*, **2007**, 16, 217-226.
- [58] Zhang, H.; Bayne, M.; Fernando, S.; Legg, B.; Zhu, M.; Penn, R. L.; Banfield, J. F., *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 17704-17710.
- [59] Knox, R. S., Theory of Excitons. In *Solid State Physics Supplement 5*, Academic Press: New York, **1963**.
- [60] Fujishima, A.; Honda, K., *Nature*, **1972**, 238, 37-38.
- [61] Takata, T.; Furumi, Y.; Shinohara, K.; Tanaka, A.; Hara, M.; Kondo, J. N.; Domen, K., *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 1063-1064.
- [62] Ikeda, S.; Hara, M.; Kondo, J. N.; Domen, K.; Takahashi, H.; Okubo, T.; Kakihana, M., *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 72-77.
- [63] Bird, R. E.; Hulstrom, R. L.; Lewis, L. J., *Solar Energy*, **1983**, 30, 563-573.
- [64] Hosogi, Y.; Kato, H.; Kudo, A., *Chem. Lett.*, **2006**, 35, 578-579.
- [65] Hosogi, Y.; Tanabe, K.; Kato, H.; Kobayashi, H.; Kudo, A., *Chem. Lett.*, **2004**, 33, 28-29.
- [66] Hosogi, Y.; Shimodaira, Y.; Kato, H.; Kobayashi, H.; Kudo, A., *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 1299-1307.
- [67] Niishiro, R.; Kato, H.; Kudo, A., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**, 7, 2241-2245.
- [68] Kudo, A.; Mikami, I., *Chem. Lett.*, **1998**, 27, 1027-1028.
- [69] Ibach, H.; Lüth, H., The Electronic Bandstructure of Solids. In *Solid-State Physics - An Introduction to Principles of Materials Science*, Springer-Verlag: Berlin, **2010**, pp 159-189.
- [70] Müller, U., Molecular Orbital Theory and Chemical Bonding in Solids. In *Inorganic Structural Chemistry*, 2 ed.; John Wiley & Sons, Ltd: **2007**, pp 85-102.
- [71] Setyawan, W.; Curtarolo, S., *Comput. Mater. Sci.*, **2010**, 49, 299-312.
- [72] Ibach, H.; Lüth, H., Semiconductors. In *Solid-State Physics*, Springer Berlin Heidelberg: **2009**, pp 419-515.
- [73] Zallen, R.; Moret, M. P., *Solid State Commun.*, **2006**, 137, 154-157.

- [74] Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics*. 2 ed.; John Wiley & Sons: Hoboken, **2004**.
- [75] Davies, J. H., *The Physics of Low-Dimensional Semiconductors: An Introduction*. Cambridge University Press: Cambridge, **1998**.
- [76] Hybertsen, M. S., *Phys. Rev. Lett.*, **1994**, 72, 1514-1517.
- [77] Chelikowsky, J. R.; Cohen, M. L., *Phys. Rev. B*, **1974**, 10, 5095-5107.
- [78] Philipp, H. R.; Taft, E. A., *Phys. Rev.*, **1960**, 120, 37-38.
- [79] Rasmussen, S. E., *Powder Diffr.*, **2003**, 18, 281-284.
- [80] Li, J.-G.; Ishigaki, T.; Sun, X., *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 4969-4976.
- [81] Horn, M.; Schwerdtfeger, C. F.; Meagher, E. P., *Z. Kristallogr.*, **1972**, 136, 273-281.
- [82] Zhang, Y.-f.; Lin, W.; Li, Y.; Ding, K.-n.; Li, J.-q., *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 19270-19277.
- [83] Dankesreiter, S.; Eisenhofer, A.; Cherevatskaya, M.; Pfitzner, A., Heterogeneous Semiconductor Photocatalysis. In *Chemical Photocatalysis*, König, B., Ed. de Gruyter: Berlin, **2013**, pp 211-245.
- [84] Ward, M. D.; White, J. R.; Bard, A. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 27-31.
- [85] Hardee, K. L.; Bard, A. J., *J. Electrochem. Soc.*, **1977**, 124, 215-224.
- [86] Long, C.; Kisch, H., *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 112, 548-554.
- [87] Finlayson, M. F.; Wheeler, B. L.; Kakuta, N.; Park, K. H.; Bard, A. J.; Campion, A.; Fox, M. A.; Webber, S. E.; White, J. M., *J. Phys. Chem.*, **1985**, 89, 5676-5681.
- [88] Bludau, W., Elektronische Eigenschaften Undotierter und Dotierter Halbleiter. In *Halbleiter - Optoelektronik: Die physikalischen Grundlagen der LED's, Diodenlaser und pn-Photodioden*, Carl Hanser Verlag: München, **1995**, pp 22-40.
- [89] Toroker, M. C.; Kanan, D. K.; Alidoust, N.; Isseroff, L. Y.; Liao, P.; Carter, E. A., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, 13, 16644-16654.
- [90] Beranek, R., *Adv. Phys. Chem.*, **2011**, 2011, 1-20.
- [91] Bondarenko, A.; Ragoisha, G., *J Solid State Electrochem*, **2005**, 9, 845-849.
- [92] Gelderman, K.; Lee, L.; Donne, S. W., *J. Chem. Educ.*, **2007**, 84, 685-688.
- [93] Roy, A. M.; De, G. C.; Sasmal, N.; Bhattacharyya, S. S., *Int. J. Hydrogen Energy*, **1995**, 20, 627-630.
- [94] Coldren, L. A.; Corzine, S. W.; Mašanović, M. L., Ingredients. In *Diode Lasers and Photonic Integrated Circuits*, John Wiley & Sons, Inc.: **2012**, pp 1-44.
- [95] Coldren, L. A.; Corzine, S. W.; Mašanović, M. L., Gain and Current Relations. In *Diode Lasers and Photonic Integrated Circuits*, John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, **2012**, pp 157-246.
- [96] Jiang, J.; Li, H.; Zhang, L., *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 6360-6369.
- [97] Philip Colombo Jr, D.; Roussel, K. A.; Saeh, J.; Skinner, D. E.; Cavaleri, J. J.; Bowman, R. M., *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, 232, 207-214.

- [98] Zhang, J. Z.; O'Neil, R. H.; Roberti, T. W.; McGowen, J. L.; Evans, J. E., *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, 218, 479-484.
- [99] Kelly, A.; Knowles, K. M., Crystal Interfaces. In *Crystallography and Crystal Defects*, John Wiley & Sons, Ltd: **2012**, pp 391-433.
- [100] Cherevatskaya, M.; Neumann, M.; Földner, S.; Harlander, C.; Kümmel, S.; Dankesreiter, S.; Pfitzner, A.; Zeitler, K.; König, B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 4062-4066.
- [101] Zou, Z.; Ye, J.; Arakawa, H., *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, 332, 271-277.
- [102] Velikokhatnyi, O. I.; Kumta, P. N., *Physica B*, **2009**, 404, 1737-1745.
- [103] Wang, Y.; Herron, N., *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 525-532.
- [104] Moreels, I.; Lambert, K.; Smeets, D.; De Muynck, D.; Nollet, T.; Martins, J. C.; Vanhaecke, F.; Vantomme, A.; Delerue, C.; Allan, G.; Hens, Z., *ACS Nano*, **2009**, 3, 3023-3030.
- [105] Myers, D., Solid Surfaces. In *Surfaces, Interfaces, and Colloids*, 2 ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, **2002**, pp 125-139.
- [106] Wang, Y.; Suna, A.; McHugh, J.; Hilinski, E. F.; Lucas, P. A.; Johnson, R. D., *J. Chem. Phys.*, **1990**, 92, 6927-6939.
- [107] Hilinski, E. F.; Lucas, P. A.; Wang, Y., *J. Chem. Phys.*, **1988**, 89, 3435-3441.
- [108] Burdett, J. K., *Prog. Solid State Chem.*, **1984**, 15, 173-255.
- [109] Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W., *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 69-96.
- [110] Beydoun, D.; Amal, R.; Low, G.; McEvoy, S., *J. Nanopart. Res.*, **1999**, 1, 439-458.
- [111] Linsebigler, A. L.; Lu, G.; Yates, J. T., *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 735-758.
- [112] Choi, J.; Park, H.; Hoffmann, M. R., *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 114, 783-792.
- [113] Ibanez, J. G.; Gomez, F.; Konik, I.; Lozano, D. E.; Mugica, A.; Singh, M. M.; Szafran, Z.; Pike, R. M., *J. Chem. Educ.*, **1997**, 74, 1205-1207.
- [114] Brauer, G., *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*. Academic Press: **1963**, Vol. 1.
- [115] Ketterer, J.; Krämer, V., *Mater. Res. Bull.*, **1985**, 20, 1031-1036.
- [116] Pecharsky, V. K.; Zavalij, P. Y., Properties, Sources, and Detection of Radiation. In *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, 2 ed.; Springer: New York, **2009**, pp 107-132.
- [117] Bearden, J. A., *Rev. Mod. Phys.*, **1967**, 39, 78-124.
- [118] Cockcroft, J. K.; Fitch, A. N., Experimental Setups. In *Powder Diffraction*, Dinnebier, R. E.; Billinge, S. J.-L., Eds. The Royal Society of Chemistry: Cambridge, **2008**, pp 20-57.
- [119] Chow, A.; Yamashita, G. T.; Hamon, R. F., *Talanta*, **1981**, 28, 437-440.
- [120] Von Dreele, R. B.; Rodriguez-Carvajal, J., The Intensity of a Bragg Reflection. In *Powder Diffraction*, Dinnebier, R. E.; Billinge, S. J.-L., Eds. The Royal Society of Chemistry: Cambridge, **2008**, pp 58-88.

- [121] Dodd, J. N., *Eur. J. Phys.*, **1983**, 4, 205-211.
- [122] Pecharsky, V. K.; Zavalij, P. Y., Fundamentals of Diffraction. In *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, 2 ed.; Springer US: **2009**, pp 99-260.
- [123] Grimaldi, F. M., *Physico-Mathesis de Lvmine, Coloribvs, et Iride, Aliisque Adnexis Libri Duo: Opvs Posthvmvm*. **1665**.
- [124] Dinnebier, R. E.; Billinge, S. J. L., Principles of Powder Diffraction. In *Powder Diffraction*, Dinnebier, R. E.; Billinge, S. J.-L., Eds. The Royal Society of Chemistry: Cambridge, **2008**, pp 1-19.
- [125] Goodman, J. W., *Introduction To Fourier Optics*. 2 ed.; The McGraw-Hill Companies, Inc.: New York, **1996**.
- [126] Ashcroft, N. W.; Mermin, N. D., *Festkörperphysik*. 2 ed.; Oldenbourg Verlag: Oldenburg, **2005**.
- [127] Scardi, P., Microstructural Properties: Lattice Defects and Domain Size Effects. In *Powder Diffraction*, Dinnebier, R. E.; Billinge, S. J.-L., Eds. The Royal Society of Chemistry: Cambridge, **2008**, pp 376-413.
- [128] Scherrer, P., *Nach. Ges. Wissen. Göttingen, Math.-phys. Kl.*, **1918**, 98-101.
- [129] Klug, H. P.; Alexander, L. E., *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*. 2 ed.; Wiley: **1974**.
- [130] Bail, A. L., The Profile of a Bragg Reflection for Extracting Intensities. In *Powder Diffraction: Theory and Practice*, Dinnebier, R. E.; Billinge, S. J. L., Eds. The Royal Society of Chemistry: Cambridge, **2008**, pp 134-165.
- [131] Guinier, A., Diffraction by Very Small Crystals. In *X-Ray Diffraction: In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*, W. H. Freeman: New York, **1963**, pp 121-150.
- [132] Cullity, B. D.; Stock, S. R., Diffraction I: The Directions of Diffracted Beams. In *Elements of X-Ray Diffraction*, 3 ed.; Addison-Wesley Publishing, Inc.: Reading, **1956**, pp 78-103.
- [133] Torrent, J.; Barron, V., Diffuse Reflectance Spectroscopy. In *Methods of Soil Analysis Part 5 - Mineralogical Methods*, Ulery, A.; Drees, R., Eds. American Society of Agronomy: Madison, **2008**, pp 367-385.
- [134] Hanrahan, P.; Krueger, W., Reflection from Layered Surfaces Due to Subsurface Scattering. In *Proceedings of the 20th Annual Conference on Computer Graphics and Interactive Techniques*, ACM: Anaheim, 1993; pp 165-174.
- [135] Pfaff, G., Special Effect Pigments. In *High Performance Pigments*, 2 ed.; Faulkner, E. B.; Schwartz, R. J., Eds. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, **2009**, pp 77-140.
- [136] Kubelka, P.; Munk, F., *Z. tech. Phys.*, **1931**, 12, 593–601.
- [137] Kubelka, P., *J. Opt. Soc. Am.*, **1948**, 38, 448-448.
- [138] Kisch, H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 812-847.
- [139] Kortüm, G.; Schreyer, G., *Angew. Chem.*, **1955**, 67, 694-698.
- [140] Kortüm, G.; Braun, W.; Herzog, G., *Angew. Chem.*, **1963**, 75, 653-661.

- [141] Paschotta, R., *Encyclopedia of Laser Physics and Technology*. John Wiley & Sons: Weinheim, **2008**.
- [142] Pedrotti, F. L.; Pedrotti, L. S., *Introduction to Optics*. 2 ed.; Prentice Hall: Englewood Cliffs, **1993**.
- [143] Williams, D. B.; Carter, C. B., The Transmission Electron Microscope. In *Transmission Electron Microscopy*, Springer: New York, **2009**, pp 3-22.
- [144] Egerton, R. F., An Introduction to Microscopy. In *Physical Principles of Electron Microscopy*, Springer: New York, **2005**, pp 1-25.
- [145] Egerton, R. F., The Transmission Electron Microscope. In *Physical Principles of Electron Microscopy*, Springer: New York, **2005**, pp 57-92.
- [146] Williams, D. B.; Carter, C. B., Inelastic Scattering and Beam Damage. In *Transmission Electron Microscopy*, Springer: New York, **2009**, pp 53-71.
- [147] Williams, D. B.; Carter, C. B., Elastic Scattering. In *Transmission Electron Microscopy*, Springer: New York, **2009**, pp 39-51.
- [148] Falbe, J.; Regitz, M., *Römpf Chemie Lexikon*. 9 ed.; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, **1990**, Vol. 2.
- [149] Williams, D. B.; Carter, C. B., The Instrument. In *Transmission Electron Microscopy*, Springer: New York, **2009**, pp 141-171.
- [150] Dörfler, H. D., Adsorption und Chemisorption an Festkörpergrenzflächen. In *Grenzflächen und Kolloid-Disperse Systeme: Physik und Chemie*, Springer: Berlin, **2002**, pp 173-216.
- [151] Keller, J. U.; Staudt, R., *Gas Adsorption Equilibria: Experimental Methods and Adsorptive Isotherms*. Springer: New York, **2005**.
- [152] Atkins, P.; de Paula, J., Processes at Solid Surfaces. In *Physical Chemistry*, 8 ed.; W. H. Freeman: New York, **2006**, pp 909-959.
- [153] Falbe, J.; Regitz, M., *Römpf Chemie Lexikon*. 9 ed.; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, **1990**, Vol. 1.
- [154] Myers, D., Adsorption. In *Surfaces, Interfaces, and Colloids*, 2 ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, **2002**, pp 179-213.
- [155] Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 309-319.
- [156] Ambrose, D.; Hall, D. J., *J. Chem. Thermodyn.*, **1981**, 13, 61-66.
- [157] Chukanov, V. N.; Skripov, V. P., *Teplofiz. Vys. Temp.*, **1971**, 9, 739-45.
- [158] Sanderson, J.; Bayse, C. A., *Tetrahedron*, **2008**, 64, 7685-7689.
- [159] Luz, A.; Feldmann, C., *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 8107-8111.
- [160] Holleman, A. F.; Wiberg, E.; Wiberg, N., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 101 ed.; de Gruyter: Berlin, New York, **1995**.
- [161] Mills, A.; Hill, C.; Robertson, P. K. J., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2012**, 237, 7-23.
- [162] Xu, Y.-S.; Zhang, W.-D., *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 1094-1101.
- [163] Chen, J.; He, T.; Wu, W.; Cao, D.; Yun, J.; Tan, C. K., *Colloids Surf., A*, **2004**, 232, 163-168.

- [164] Tsukida, N.; Muranaka, H.; Ide, M.; Maeda, Y.; Kitano, H., *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*, 6676-6679.
- [165] Lin, C.-L.; Lee, C.-F.; Chiu, W.-Y., *J. Colloid Interface Sci.*, **2005**, *291*, 411-420.
- [166] Antonietti, M.; Conrad, J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1994**, *33*, 1869-1870.
- [167] Guo, Z.; Pereira, T.; Choi, O.; Wang, Y.; Hahn, H. T., *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 2800-2808.
- [168] Singhal, A.; Skandan, G.; Wang, A.; Glumac, N.; Kear, B. H.; Hunt, R. D., *Nanostruct. Mater.*, **1999**, *11*, 545-552.
- [169] Kim, J. H.; Blairs, S., *J. Mater. Sci.*, **1995**, *30*, 2559-2565.
- [170] Yu, C.; Zhou, W.; Yu, J.; Cao, F.; Li, X., *Chin. J. Chem.*, **2012**, *30*, 721-726.
- [171] Dawydoff, W.; Linow, K. J.; Philipp, B., *Acta Polym.*, **1987**, *38*, 461-466.
- [172] Wu, Q.; Du, M.; Ye, T.; Shangguan, Y.-g.; Zhou, J.-p.; Zheng, Q., *Colloid Polym. Sci.*, **2009**, *287*, 911-918.
- [173] Faul, C. F. J.; Antonietti, M., *Adv. Mater.*, **2003**, *15*, 673-683.
- [174] Dörfler, H. D., Chemischer Aufbau, Eigenschaften und Spezielle Anwendung von Tensiden. In *Grenzflächen und Kolloid-Disperse Systeme: Physik und Chemie*, Springer: Berlin, **2002**, pp 329 - 372.
- [175] Krishnan, K.; Krishnan, R., *Proc. Indian Acad. Sci. A*, **1966**, *64*, 111-122.
- [176] Mohamed, M. A.; Halawy, S. A.; Ebrahim, M. M., *Thermochim. Acta*, **1994**, *236*, 249-262.

8 Anhang

8.1 Probendeklaration

8.1.1 Hochtemperatursynthesen

Tabelle A 1: Übersicht über die mittels Hochtemperatur synthetisierten PbBiO_2Br Partikel. Experiment R diente als Referenzmaterial.

| Experiment | Temperatur / °C | Anmerkung |
|------------|-----------------|---|
| R | 650 | 14 Tage, klassische Festkörper-Reaktion |
| VP-1 | 400 | 24 h Reaktionszeit, offener Tiegel |
| VP-2 | 400 | 120 h Reaktionszeit, offener Tiegel |
| Fk-1 | 650 | $n(\text{PbO}):n(\text{BiOBr}) = 2,8:3$ |
| Fk-2 | 650 | $n(\text{PbO}):n(\text{BiOBr}) = 2,9:3$ |
| Fk-3 | 650 | $n(\text{PbO}):n(\text{BiOBr}) = 3,1:3$ |
| Fk-4 | 650 | $n(\text{PbO}):n(\text{BiOBr}) = 3,2:3$ |

8.1.2 Dispersionsmethode

8.1.2.1 Dispersionsmittel EG

Tabelle A 2: Übersicht über die Experimente und deren Reaktionsbedingungen bei der Herstellung von PbBiO_2Br -Nanopartikeln mittels der Dispersionsmethode.

| Experiment | Temperatur / °C | Anmerkung |
|------------|-----------------|---------------------|
| A1-1 | 80 | 24 h Reaktionszeit |
| A1-2 | 100 | 24 h Reaktionszeit |
| A1-3 | 120 | 24 h Reaktionszeit |
| A1-4 | 140 | 24 h Reaktionszeit |
| A2-1 | 80 | 72 h Reaktionszeit |
| A2-2 | 100 | 72 h Reaktionszeit |
| A2-3 | 120 | 72 h Reaktionszeit |
| A2-4 | 140 | 72 h Reaktionszeit |
| A3-1 | 80 | 120 h Reaktionszeit |
| A3-2 | 100 | 120 h Reaktionszeit |
| A3-3 | 120 | 120 h Reaktionszeit |
| A3-4 | 140 | 120 h Reaktionszeit |

Tabelle A 2 - Fortsetzung -

| Experiment | Temperatur / °C | Anmerkung |
|------------|-----------------|---|
| A4-1 | 80 | 72 h Rkt.-zeit, PAS, β = 50 mg/ml |
| A4-2 | 100 | 72 h Rkt.-zeit, PAS, β = 50 mg/ml |
| A4-3 | 120 | 72 h Rkt.-zeit, PAS, β = 50 mg/ml |
| A4-4 | 140 | 72 h Rkt.-zeit, PAS, β = 50 mg/ml |

8.1.2.2 Dispersionsmittel H₂O

Tabelle A 3: Übersicht über die Experimente und deren Bedingungen, bei denen H₂O als Dispersionsmittel verwendet wurde.

| Experiment | Temperatur / °C | Anmerkung |
|------------|-----------------|--|
| B1-1 | 80 | 72 h Reaktionszeit |
| B1-2 | 120 | 72 h Reaktionszeit |
| B1-3 | 140 | 72 h Reaktionszeit |
| B2-1 | 80 | 72 h Rkt.-zeit, PAS, β = 50 mg/ml |
| B2-2 | 120 | 72 h Rkt.-zeit, PAS, β = 50 mg/ml |
| B2-3 | 140 | 72 h Rkt.-zeit, PAS, β = 50 mg/ml |
| B3-1 | 80 | 72 h Rkt.-zeit, PAS, β = 100 mg/ml |
| B3-2 | 120 | 72 h Rkt.-zeit, PAS, β = 100 mg/ml |
| B3-3 | 140 | 72 h Rkt.-zeit, PAS, β = 100 mg/ml |
| B4-1 | 80 | 72 h Rkt.-zeit, PAS, β = 200 mg/ml |
| B4-2 | 120 | 72 h Rkt.-zeit, PAS, β = 200 mg/ml |
| B4-3 | 140 | 72 h Rkt.-zeit, PAS, β = 200 mg/ml |
| B5-1 | 80 | 72 h Rkt.-zeit, PAS, β = 300 mg/ml |
| B5-2 | 120 | 72 h Rkt.-zeit, PAS, β = 300 mg/ml |
| B5-3 | 140 | 72 h Rkt.-zeit, PAS, β = 300 mg/ml |
| B6-1 | 80 | 72 h Rkt.-zeit, PAS, β = 400 mg/ml |
| B6-2 | 120 | 72 h Rkt.-zeit, PAS, β = 400 mg/ml |
| B6-3 | 140 | 72 h Rkt.-zeit, PAS, β = 400 mg/ml |
| B7-1 | 80 | 72 h Rkt.-zeit, PAS, β = 800 mg/ml |
| B7-2 | 120 | 72 h Rkt.-zeit, PAS, β = 800 mg/ml |
| B7-3 | 140 | 72 h Rkt.-zeit, PAS, β = 800 mg/ml |

8.1.3 Präzipitationsmethode

8.1.3.1 Verwendung von Tensiden unterschiedlicher Konzentrationen

Tabelle A 4: Übersicht über PbBiO₂Br-Nanopartikel, die mit Hilfe der Präzipitationsmethode unter Verwendung verschiedener Additive hergestellt wurden.

| Experiment | Co-Tensid | Konzentration Co-Tensid / (mol/l) | Anmerkung |
|-------------|-----------|-----------------------------------|---------------------------------------|
| C1-1 | - | 0 | ohne Tenside |
| C1-2 | - | 0 | 96 h Tempern bei 650 °C, ohne Tenside |
| C2-1 | - | 0 | PAS, β = 50 mg/ml |
| C2-2 | - | 0 | PAS, β = 100 mg/ml |
| C2-3 | - | 0 | PAS, β = 200 mg/ml |
| C2-4 | - | 0 | PAS, β = 300 mg/ml |
| C2-5 | - | 0 | PAS, β = 800 mg/ml |
| C3-1 | D-TAB | 0,03 | PAS, β = 50 mg/ml |
| C3-2 | D-TAB | 0,06 | PAS, β = 50 mg/ml |
| C3-3 | D-TAB | 0,09 | PAS, β = 50 mg/ml |
| C4-1 | M-TAB | 0,03 | PAS, β = 50 mg/ml |
| C4-2 | M-TAB | 0,06 | PAS, β = 50 mg/ml |
| C4-3 | M-TAB | 0,09 | PAS, β = 50 mg/ml |
| C5-1 | C-TAB | 0,03 | PAS, β = 50 mg/ml |
| C5-2 | C-TAB | 0,06 | PAS, β = 50 mg/ml |
| C5-3 | C-TAB | 0,09 | PAS, β = 50 mg/ml |
| C6-1 | O-TAB | 0,03 | PAS, β = 50 mg/ml |
| C6-2 | O-TAB | 0,06 | PAS, β = 50 mg/ml |
| C6-3 | O-TAB | 0,09 | PAS, β = 50 mg/ml |

8.1.3.2 Verringerung der Substratkonzentration

Tabelle A 5: Übersicht über die Versuche mit verringerter Eduktkonzentration. Alle Experimente wurden mit Hilfe der Präzipitationsmethode hergestellt.

| Experiment | Co-Tensid | Konzentration Co-Tensid /(mol/l) | Anmerkung |
|------------|-----------|----------------------------------|-------------------------|
| D1-1 | - | 0 | ohne Tenside |
| D1-2 | - | 0 | PAS, β = 50 mg/ml |
| D2-1 | D-TAB | 0,03 | PAS, β = 50 mg/ml |
| D2-2 | D-TAB | 0,06 | PAS, β = 50 mg/ml |
| D2-3 | D-TAB | 0,09 | PAS, β = 50 mg/ml |
| D3-1 | C-TAB | 0,03 | PAS, β = 50 mg/ml |
| D3-2 | C-TAB | 0,06 | PAS, β = 50 mg/ml |
| D3-3 | C-TAB | 0,09 | PAS, β = 50 mg/ml |
| D4-1 | O-TAB | 0,03 | PAS, β = 50 mg/ml |
| D4-2 | O-TAB | 0,06 | PAS, β = 50 mg/ml |
| D4-3 | O-TAB | 0,09 | PAS, β = 50 mg/ml |

8.1.3.3 Lösungsmittelgemisch aus Dioctylether und H₂O

Tabelle A 6: Übersicht über die Versuche, bei denen DOE und H₂O als Lösungsmittelgemisch verwendet wurden.

| Experiment | Co-Tensid | Konzentration Co-Tensid /(mol/l) | Anmerkung |
|------------|-----------|----------------------------------|--------------------------------|
| E1-1 | C-TAB | 0,06 | PAS, β = 50 mg/ml |
| E1-2 | C-TAB | 0,09 | PAS, β = 50 mg/ml |
| E2-1 | C-TAB | 0,06 | Verringerte Eduktkonzentration |
| E2-2 | C-TAB | 0,09 | Verringerte Eduktkonzentration |

8.2 Indizierungen

8.2.1 Bulk-Referenzmaterial

R

Wavelength: 1,540598

Number of accepted peaks: 27

2Theta window: 0,010

2Theta zeropoint: -0,0351 (refineable)

Symmetry: Tetragonal I

Spacegroup: I 4/m m m (No. 123)

Initial cell parameters:

Cell_A: 3,9876

Cell_C: 12,7818

Refined cell parameters:

Cell_A: 3,98765(9)

Cell_C: 12,7818(4)

Cell_Volume: 203,248(12)

Number of single indexed lines: 27

Number of unindexed lines: 0

2Theta zeropoint: -0,0351(16)

Final 2Theta window: 0,0100

| N | 2Th[obs] | h | k | l | 2Th[calc] | obs-calc | Int. | d[obs] | d[calc] |
|----|----------|---|---|----|-----------|----------|------|--------|---------|
| 1 | 13,845 | 0 | 0 | 2 | 13,845 | -0,0002 | 7,7 | 6,391 | 6,3909 |
| 2 | 23,349 | 1 | 0 | 1 | 23,349 | -0,0005 | 27,6 | 3,8068 | 3,8067 |
| 3 | 27,895 | 0 | 0 | 4 | 27,898 | -0,0029 | 4,7 | 3,1958 | 3,1954 |
| 4 | 30,685 | 1 | 0 | 3 | 30,684 | 0,0006 | 100 | 2,9113 | 2,9114 |
| 5 | 31,707 | 1 | 1 | 0 | 31,708 | -0,0009 | 71,6 | 2,8198 | 2,8197 |
| 6 | 42,395 | 0 | 0 | 6 | 42,396 | -0,0007 | 8,1 | 2,1303 | 2,1303 |
| 7 | 42,733 | 1 | 1 | 4 | 42,733 | -0,0003 | 14,1 | 2,1143 | 2,1143 |
| 8 | 45,456 | 2 | 0 | 0 | 45,454 | 0,0015 | 32 | 1,9938 | 1,9938 |
| 9 | 47,749 | 2 | 0 | 2 | 47,746 | 0,0036 | 2,5 | 1,9032 | 1,9033 |
| 10 | 51,716 | 2 | 1 | 1 | 51,714 | 0,0016 | 8,5 | 1,7662 | 1,7662 |
| 11 | 53,896 | 1 | 1 | 6 | 53,897 | -0,0006 | 22,6 | 1,6998 | 1,6997 |
| 12 | 54,18 | 2 | 0 | 4 | 54,179 | 0,001 | 4,3 | 1,6915 | 1,6916 |
| 13 | 55,293 | 1 | 0 | 7 | 55,289 | 0,0046 | 7,2 | 1,6601 | 1,6602 |
| 14 | 55,844 | 2 | 1 | 3 | 55,842 | 0,002 | 47,2 | 1,645 | 1,645 |
| 15 | 63,898 | 2 | 0 | 6 | 63,897 | 0,0003 | 10,9 | 1,4557 | 1,4557 |
| 16 | 66,236 | 2 | 2 | 0 | 66,237 | -0,0005 | 11,2 | 1,4099 | 1,4098 |
| 17 | 70,307 | 1 | 0 | 9 | 70,306 | 0,0008 | 6,8 | 1,3379 | 1,3379 |
| 18 | 71,265 | 3 | 0 | 1 | 71,273 | -0,0076 | 1,6 | 1,3222 | 1,3221 |
| 19 | 73,336 | 2 | 2 | 4 | 73,337 | -0,0016 | 2 | 1,2899 | 1,2899 |
| 20 | 74,272 | 2 | 1 | 7 | 74,281 | -0,0092 | 5,5 | 1,2759 | 1,2758 |
| 21 | 74,757 | 3 | 0 | 3 | 74,755 | 0,0024 | 9,1 | 1,2689 | 1,2689 |
| 22 | 75,304 | 3 | 1 | 0 | 75,303 | 0,001 | 11,8 | 1,261 | 1,261 |
| 23 | 81,867 | 2 | 2 | 6 | 81,868 | -0,0002 | 5,8 | 1,1757 | 1,1757 |
| 24 | 82,099 | 3 | 1 | 4 | 82,098 | 0,0012 | 3,7 | 1,173 | 1,173 |
| 25 | 82,859 | 1 | 1 | 10 | 82,856 | 0,0028 | 2,2 | 1,1641 | 1,1642 |
| 26 | 87,794 | 2 | 1 | 9 | 87,795 | -0,0008 | 7,4 | 1,111 | 1,111 |
| 27 | 88,711 | 3 | 2 | 1 | 88,708 | 0,003 | 1,6 | 1,1018 | 1,1019 |

Average delta(2Theta) = 0,002

Maximum delta(2Theta) = 0,009 (peak 20) = 4,7 * average

Figure of Merit $F(27) = 365,7 (0,002, 38)$
 Durbin-Watson serial correlation = 1,808 (not significant)
 $\text{Sqrt}[\text{sum}(w * \delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 2,3112e-005$

8.2.2 Partikel aus EG Dispersionen

A1-3

Wavelength: 1,540598
 Number of accepted peaks: 20
 2Theta window: 0,040
 2Theta zeropoint: -0,0777 (refineable)
 Symmetry: Tetragonal I
 Spacegroup: I 4/m m m (No. 123)
 Initial cell parameters:
 Cell_A: 3,9920
 Cell_C: 12,9370
 Refined cell parameters:
 Cell_A: 3,9920(11)
 Cell_C: 12,937(5)
 Cell_Volume: 206,16(15)
 Number of single indexed lines: 17
 Number of unindexed lines: 3
 2Theta zeropoint: -0,078(16)
 Final 2Theta window: 0,0400

| N | 2Th[obs] | H | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int. | d[obs] | d[calc] |
|----|----------|---------------------|---|---|-----------|----------|------|--------|---------|
| 1 | 13,652 | 0 | 0 | 2 | 13,679 | -0,0271 | 6,3 | 6,4811 | 6,4684 |
| 2 | 23,307 | 1 | 0 | 1 | 23,301 | 0,0056 | 20,7 | 3,8136 | 3,8145 |
| 3 | 27,541 | 0 | 0 | 4 | 27,558 | -0,0168 | 3,5 | 3,2361 | 3,2342 |
| 4 | 30,495 | 1 | 0 | 3 | 30,491 | 0,004 | 100 | 2,9291 | 2,9294 |
| 5 | 31,68 | 1 | 1 | 0 | 31,673 | 0,0073 | 49 | 2,8221 | 2,8227 |
| 6 | 41,849 | 0 | 0 | 6 | 41,864 | -0,015 | 4,6 | 2,1569 | 2,1561 |
| 7 | 42,48 | 1 | 1 | 4 | 42,472 | 0,008 | 8,7 | 2,1263 | 2,1267 |
| 8 | 45,421 | 2 | 0 | 0 | 45,402 | 0,0181 | 16 | 1,9952 | 1,996 |
| 9 | 47,621 | 2 | 0 | 2 | 47,642 | -0,0209 | 1 | 1,908 | 1,9072 |
| 10 | 51,669 | 2 | 1 | 1 | 51,643 | 0,026 | 2,9 | 1,7677 | 1,7685 |
| 11 | 53,485 | --- not indexed --- | | | | | 10,1 | 1,7118 | |
| 12 | 54,598 | --- not indexed --- | | | | | 3 | 1,6795 | |
| 13 | 55,705 | 2 | 1 | 3 | 55,679 | 0,026 | 20,9 | 1,6488 | 1,6495 |
| 14 | 63,481 | 2 | 0 | 6 | 63,458 | 0,0227 | 3,5 | 1,4642 | 1,4647 |
| 15 | 66,177 | 2 | 2 | 0 | 66,156 | 0,0206 | 2,9 | 1,411 | 1,4114 |
| 16 | 69,473 | 1 | 0 | 9 | 69,441 | 0,0317 | 1,5 | 1,3519 | 1,3524 |
| 17 | 73,688 | 2 | 1 | 7 | 73,728 | -0,0397 | 1,7 | 1,2846 | 1,284 |
| 18 | 74,549 | 3 | 0 | 3 | 74,576 | -0,0269 | 1,9 | 1,2719 | 1,2715 |
| 19 | 75,185 | 3 | 1 | 0 | 75,208 | -0,0234 | 2,8 | 1,2627 | 1,2624 |
| 20 | 81,773 | --- not indexed --- | | | | | 2,4 | 1,1768 | |

Average $\delta(2\Theta) = 0,020$
 Maximum $\delta(2\Theta) = 0,040$ (peak 17) = 2,0 * average
 Figure of Merit $F(17) = 25,0 (0,020, 34)$
 Durbin-Watson serial correlation = 1,327 (not significant)
 $\text{Sqrt}[\text{sum}(w * \delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 0,00018603$

A1-4

Wavelength: 1,540598
 Number of accepted peaks: 22
 2Theta window: 0,050

Indizierungen

2Theta zeropoint: -0,0744 (refineable)

Symmetry: Tetragonal I

Spacegroup: I 4/m m m (No. 123)

Initial cell parameters:

Cell_A: 3,9925

Cell_C: 12,939

Refined cell parameters:

Cell_A: 3,9925(9)

Cell_C: 12,939(4)

Cell_Volume: 206,26(12)

Number of single indexed lines: 19

Number of unindexed lines: 3

2Theta zeropoint: -0,074(14)

Final 2Theta window: 0,0500

| N | 2Th[obs] | H | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int. | d[obs] | d[calc] |
|----|----------|---------------------|---|---|-----------|----------|------|--------|---------|
| 1 | 13,638 | 0 | 0 | 2 | 13,676 | -0,0384 | 6,8 | 6,4878 | 6,4697 |
| 2 | 23,299 | 1 | 0 | 1 | 23,298 | 0,0013 | 20,7 | 3,8148 | 3,815 |
| 3 | 27,551 | 0 | 0 | 4 | 27,552 | -0,0008 | 3,9 | 3,2349 | 3,2349 |
| 4 | 30,485 | 1 | 0 | 3 | 30,485 | 0,0002 | 100 | 2,9299 | 2,9299 |
| 5 | 31,67 | 1 | 1 | 0 | 31,668 | 0,0021 | 47,3 | 2,8229 | 2,8231 |
| 6 | 41,865 | 0 | 0 | 6 | 41,855 | 0,0103 | 4,7 | 2,1561 | 2,1566 |
| 7 | 42,467 | 1 | 1 | 4 | 42,465 | 0,0024 | 8,6 | 2,1269 | 2,127 |
| 8 | 45,397 | 2 | 0 | 0 | 45,396 | 0,0016 | 16,8 | 1,9962 | 1,9963 |
| 9 | 47,658 | 2 | 0 | 2 | 47,635 | 0,0229 | 0,9 | 1,9066 | 1,9075 |
| 10 | 51,659 | 2 | 1 | 1 | 51,635 | 0,0239 | 3,1 | 1,768 | 1,7687 |
| 11 | 53,43 | 1 | 1 | 6 | 53,421 | 0,01 | 11,3 | 1,7135 | 1,7138 |
| 12 | 54,026 | --- not indexed --- | | | | | 2,3 | 1,696 | |
| 13 | 54,654 | 1 | 0 | 7 | 54,673 | -0,0185 | 3,3 | 1,6780 | 1,6774 |
| 14 | 55,678 | 2 | 1 | 3 | 55,67 | 0,0084 | 22 | 1,6495 | 1,6497 |
| 15 | 63,451 | 2 | 0 | 6 | 63,446 | 0,005 | 4,2 | 1,4649 | 1,465 |
| 16 | 66,183 | 2 | 2 | 0 | 66,146 | 0,0373 | 3,1 | 1,4109 | 1,4116 |
| 17 | 69,464 | 1 | 0 | 9 | 69,425 | 0,0391 | 1,7 | 1,352 | 1,3527 |
| 18 | 73,649 | --- not indexed --- | | | | | 1,8 | 1,2852 | |
| 19 | 74,53 | 3 | 0 | 3 | 74,564 | -0,0337 | 2 | 1,2722 | 1,2717 |
| 20 | 75,155 | 3 | 1 | 0 | 75,196 | -0,0413 | 3 | 1,2631 | 1,2625 |
| 21 | 81,655 | --- not indexed --- | | | | | 2,4 | 1,1782 | |
| 22 | 86,933 | 2 | 1 | 9 | 86,926 | 0,0073 | 1,3 | 1,1197 | 1,1198 |

Average delta(2Theta)= 0,016

Maximum delta(2Theta)= 0,041 (peak 20) = 2,6 * average

Figure of Merit F(19)= 32,0 (0,016, 37)

Durbin-Watson serial correlation = 1,497 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 0.00016465

A2-1

Wavelength: 1,540598

Number of accepted peaks: 16

2Theta window: 0,030

2Theta zeropoint: -0,0336 (refineable)

Symmetry: Tetragonal I

Spacegroup: I 4/m m m (No. 123)

Initial cell parameters:

Cell_A: 3,9608

Cell_C: 12,8190

Refined cell parameters:

Cell_A: 3,9608(8)

Cell_C: 12,819(3)
 Cell_Volume: 201,11(11)
 Number of single indexed lines: 12
 Number of unindexed lines: 4
 2Theta zeropoint: -0,034(13)
 Final 2Theta window: 0,0300

| N | 2Th[obs] | H | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int. | d[obs] | d[calc] |
|----|----------|---------------------|---|----|-----------|----------|------|--------|---------|
| 1 | 23,515 | 1 | 0 | 1 | 23,489 | 0,0259 | 23,6 | 3,7802 | 3,7843 |
| 2 | 30,744 | 1 | 0 | 3 | 30,755 | -0,0106 | 100 | 2,9058 | 2,9049 |
| 3 | 31,932 | 1 | 1 | 0 | 31,928 | 0,0038 | 84,1 | 2,8004 | 2,8007 |
| 4 | 42,244 | 0 | 0 | 6 | 42,266 | -0,0215 | 22,3 | 2,1376 | 2,1366 |
| 5 | 42,916 | --- not indexed --- | | | | | 27,6 | 2,1057 | |
| 6 | 45,783 | 2 | 0 | 0 | 45,779 | 0,0037 | 28,6 | 1,9803 | 1,9804 |
| 7 | 52,08 | 2 | 1 | 1 | 52,08 | 0,0003 | 5,8 | 1,7547 | 1,7547 |
| 8 | 54,058 | --- not indexed --- | | | | | 16,6 | 1,6950 | |
| 9 | 55,349 | --- not indexed --- | | | | | 5,4 | 1,6585 | |
| 10 | 56,158 | 2 | 1 | 3 | 56,166 | -0,0082 | 35,5 | 1,6365 | 1,6363 |
| 11 | 64,056 | 2 | 0 | 6 | 64,058 | -0,0028 | 5,2 | 1,4525 | 1,4524 |
| 12 | 66,725 | 2 | 2 | 0 | 66,743 | -0,018 | 6,4 | 1,4007 | 1,4004 |
| 13 | 73,881 | 0 | 0 | 10 | 73,867 | 0,014 | 2,1 | 1,2817 | 1,2819 |
| 14 | 74,601 | --- not indexed --- | | | | | 3,4 | 1,2711 | |
| 15 | 75,274 | 3 | 0 | 3 | 75,273 | 0,0012 | 6,4 | 1,2614 | 1,2614 |
| 16 | 75,915 | 3 | 1 | 0 | 75,903 | 0,0123 | 6,3 | 1,2524 | 1,2525 |

Average delta(2Theta)= 0,010
 Maximum delta(2Theta)= 0,026 (peak 1) = 2,5 * average
 Figure of Merit F(12)= 40,6 (0,010, 29)
 Durbin-Watson serial correlation = 2,291 (not significant)
 $\text{Sqrt}[\text{sum}(w * \text{delta}(q)^2) / (\text{Nobs} - \text{Nvar})] = 0.00011674$

A2-2

Wavelength: 1,540598
 Number of accepted peaks: 17
 2Theta window: 0,040
 2Theta zeropoint: 0,0470 (refineable)
 Symmetry: Tetragonal I
 Spacegroup: I 4/m m m (No. 123)
 Initial cell parameters:
 Cell_A: 3,9799
 Cell_C: 12,8670
 Refined cell parameters:
 Cell_A: 3,9799(9)
 Cell_C: 12,867(3)
 Cell_Volume: 203,82(11)
 Number of single indexed lines: 15
 Number of unindexed lines: 2
 2Theta zeropoint: 0,047(12)
 Final 2Theta window: 0,0400

| N | 2Th[obs] | H | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int. | d[obs] | d[calc] |
|---|----------|---|---|---|-----------|----------|------|--------|---------|
| 1 | 13,729 | 0 | 0 | 2 | 13,753 | -0,024 | 4,2 | 6,445 | 6,4337 |
| 2 | 23,409 | 1 | 0 | 1 | 23,377 | 0,0317 | 23,2 | 3,7972 | 3,8022 |
| 3 | 27,689 | 0 | 0 | 4 | 27,709 | -0,0196 | 2,6 | 3,2191 | 3,2169 |
| 4 | 30,613 | 1 | 0 | 3 | 30,619 | -0,0057 | 100 | 2,918 | 2,9174 |
| 5 | 31,779 | 1 | 1 | 0 | 31,771 | 0,0079 | 62,2 | 2,8136 | 2,8142 |
| 6 | 42,669 | 1 | 1 | 4 | 42,652 | 0,0172 | 6,3 | 2,1173 | 2,1181 |

Indizierungen

| | | | | | | | | | |
|----|--------|---------------------|---|----|--------|---------|------|--------|--------|
| 7 | 45,538 | 2 | 0 | 0 | 45,547 | -0,009 | 21,9 | 1,9903 | 1,99 |
| 8 | 51,816 | 2 | 1 | 1 | 51,813 | 0,0029 | 4,7 | 1,763 | 1,7631 |
| 9 | 53,714 | 1 | 1 | 6 | 53,691 | 0,0226 | 14,3 | 1,7051 | 1,7058 |
| 10 | 54,988 | 1 | 0 | 7 | 54,979 | 0,0091 | 4,7 | 1,6686 | 1,6688 |
| 11 | 55,868 | 2 | 1 | 3 | 55,882 | -0,0139 | 30,5 | 1,6443 | 1,644 |
| 12 | 63,697 | --- not indexed --- | | | | | 5,2 | 1,4598 | |
| 13 | 66,364 | 2 | 2 | 0 | 66,382 | -0,0171 | 5,2 | 1,4074 | 1,4071 |
| 14 | 73,537 | 0 | 0 | 10 | 73,545 | -0,0084 | 1,3 | 1,2869 | 1,2867 |
| 15 | 74,16 | --- not indexed --- | | | | | 3 | 1,2776 | |
| 16 | 74,875 | 3 | 0 | 3 | 74,858 | 0,0171 | 5 | 1,2672 | 1,2674 |
| 17 | 75,464 | 3 | 1 | 0 | 75,475 | -0,0108 | 4,7 | 1,2587 | 1,2586 |

Average delta(2Theta)= 0,014

Maximum delta(2Theta)= 0,032 (peak 2) = 2,2 * average

Figure of Merit F(15)= 34,6 (0,014, 30)

Durbin-Watson serial correlation = 2,058 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 0.00014028

A2-3

Wavelength: 1,540598

Number of accepted peaks: 19

2Theta window: 0,050

2Theta zeropoint: 0,0105 (refineable)

Symmetry: Tetragonal I

Spacegroup: I 4/m m m (No. 123)

Initial cell parameters:

Cell_A: 3,9864

Cell_C: 12,8990

Refined cell parameters:

Cell_A: 3,9864(9)

Cell_C: 12,899(4)

Cell_Volume: 204,98(12)

Number of single indexed lines: 18

Number of unindexed lines: 1

2Theta zeropoint: 0,010(12)

Final 2Theta window: 0,0500

| N | 2Th[obs] | H | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int. | d[obs] | d[calc] |
|----|----------|---------------------|---|---|-----------|----------|------|--------|---------|
| 1 | 13,712 | 0 | 0 | 2 | 13,719 | -0,0072 | 6,8 | 6,4528 | 6,4495 |
| 2 | 23,349 | 1 | 0 | 1 | 23,337 | 0,0121 | 21,9 | 3,8067 | 3,8086 |
| 3 | 27,652 | 0 | 0 | 4 | 27,64 | 0,0117 | 3,4 | 3,2234 | 3,2247 |
| 4 | 30,558 | 1 | 0 | 3 | 30,556 | 0,0014 | 100 | 2,9231 | 2,9233 |
| 5 | 31,723 | 1 | 1 | 0 | 31,718 | 0,0043 | 52 | 2,8184 | 2,8188 |
| 6 | 41,982 | 0 | 0 | 6 | 41,993 | -0,0103 | 5,1 | 2,1503 | 2,1498 |
| 7 | 42,561 | 1 | 1 | 4 | 42,564 | -0,0026 | 9,4 | 2,1224 | 2,1223 |
| 8 | 45,47 | 2 | 0 | 0 | 45,47 | 0,0006 | 18,7 | 1,9932 | 1,9932 |
| 9 | 47,697 | 2 | 0 | 2 | 47,72 | -0,0229 | 1,1 | 1,9052 | 1,9043 |
| 10 | 51,73 | 2 | 1 | 1 | 51,722 | 0,0076 | 3,8 | 1,7657 | 1,766 |
| 11 | 53,606 | 1 | 1 | 6 | 53,568 | 0,0384 | 12,3 | 1,7083 | 1,7094 |
| 12 | 54,795 | 1 | 0 | 7 | 54,842 | -0,0468 | 3,5 | 1,674 | 1,6726 |
| 13 | 55,775 | 2 | 1 | 3 | 55,777 | -0,002 | 26,1 | 1,6469 | 1,6468 |
| 14 | 63,61 | 2 | 0 | 6 | 63,608 | 0,0024 | 4,9 | 1,4616 | 1,4616 |
| 15 | 66,257 | 2 | 2 | 0 | 66,261 | -0,0046 | 4,1 | 1,4095 | 1,4094 |
| 16 | 69,675 | 1 | 0 | 9 | 69,66 | 0,0149 | 2,2 | 1,3484 | 1,3487 |
| 17 | 73,824 | --- not indexed --- | | | | | 2,4 | 1,2826 | |

| | | | | | | | | | |
|----|--------|---|---|---|--------|---------|-----|--------|--------|
| 18 | 74,724 | 3 | 0 | 3 | 74,71 | 0,0134 | 3,2 | 1,2693 | 1,2695 |
| 19 | 75,322 | 3 | 1 | 0 | 75,332 | -0,0103 | 3,5 | 1,2607 | 1,2606 |

Average delta(2Theta)= 0,012

Maximum delta(2Theta)= 0,047 (peak 12) = 3,9 * average

Figure of Merit F(18)= 50,6 (0,012, 30)

Durbin-Watson serial correlation = 2,594 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 0.00014244

A2-4

Wavelength: 1,540598

Number of accepted peaks: 20

2Theta window: 0,050

2Theta zeropoint: 0,0329 (refineable)

Symmetry: Tetragonal I

Spacegroup: I 4/m m m (No. 123)

Initial cell parameters:

Cell_A: 3,9907

Cell_C: 12,9310

Refined cell parameters:

Cell_A: 3,9907(10)

Cell_C: 12,931(6)

Cell_Volume: 205,93(16)

Number of single indexed lines: 18

Number of unindexed lines: 2

2Theta zeropoint: 0,033(16)

Final 2Theta window: 0,0500

| N | 2Th[obs] | H | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int. | d[obs] | d[calc] |
|----|----------|---------------------|---|---|-----------|----------|------|--------|---------|
| 1 | 13,656 | 0 | 0 | 2 | 13,685 | -0,029 | 6,7 | 6,4789 | 6,4653 |
| 2 | 23,309 | 1 | 0 | 1 | 23,309 | 0,0001 | 21,5 | 3,8132 | 3,8133 |
| 3 | 27,585 | 0 | 0 | 4 | 27,571 | 0,0138 | 3,6 | 3,231 | 3,2326 |
| 4 | 30,505 | 1 | 0 | 3 | 30,503 | 0,0021 | 100 | 2,9281 | 2,9283 |
| 5 | 31,679 | 1 | 1 | 0 | 31,683 | -0,004 | 50,9 | 2,8222 | 2,8219 |
| 6 | 41,907 | 0 | 0 | 6 | 41,885 | 0,0217 | 5 | 2,154 | 2,1551 |
| 7 | 42,502 | 1 | 1 | 4 | 42,489 | 0,0128 | 10 | 2,1252 | 2,1259 |
| 8 | 45,421 | 2 | 0 | 0 | 45,417 | 0,004 | 18,5 | 1,9952 | 1,9954 |
| 9 | 47,628 | 2 | 0 | 2 | 47,658 | -0,0299 | 1,1 | 1,9078 | 1,9066 |
| 10 | 51,682 | 2 | 1 | 1 | 51,66 | 0,0218 | 4 | 1,7673 | 1,768 |
| 11 | 53,53 | --- not indexed --- | | | | | 12,7 | 1,7105 | |
| 12 | 54,665 | 1 | 0 | 7 | 54,711 | -0,0461 | 3,6 | 1,6776 | 1,6763 |
| 13 | 55,719 | 2 | 1 | 3 | 55,699 | 0,0201 | 26,7 | 1,6484 | 1,6489 |
| 14 | 63,529 | 2 | 0 | 6 | 63,486 | 0,0437 | 5,2 | 1,4632 | 1,4642 |
| 15 | 66,194 | 2 | 2 | 0 | 66,179 | 0,0152 | 4,4 | 1,4107 | 1,4109 |
| 16 | 69,568 | --- not indexed --- | | | | | 2,4 | 1,3503 | |
| 17 | 71,201 | 3 | 0 | 1 | 71,2 | 0,0015 | 0,4 | 1,3232 | 1,3233 |
| 18 | 73,753 | 2 | 1 | 7 | 73,761 | -0,0083 | 2,7 | 1,2836 | 1,2835 |
| 19 | 74,59 | 3 | 0 | 3 | 74,604 | -0,0144 | 3,2 | 1,2713 | 1,2711 |
| 20 | 75,211 | 3 | 1 | 0 | 75,235 | -0,0245 | 4,5 | 1,2623 | 1,262 |

Average delta(2Theta)= 0,017

Maximum delta(2Theta)= 0,046 (peak 12) = 2,7 * average

Figure of Merit F(18)= 34,5 (0,017, 30)

Durbin-Watson serial correlation = 1,867 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 0.00018253

A3-1

Wavelength: 1,540598

Indizierungen

Number of accepted peaks: 10
 2Theta window: 0,050
 2Theta zeropoint: -0,0227 (refineable)
 Symmetry: Tetragonal I
 Spacegroup: I 4/m m m (No. 123)
 Initial cell parameters:
 Cell_A: 3,9686
 Cell_C: 12,8560
 Refined cell parameters:
 Cell_A: 3,9686(22)
 Cell_C: 12,856(9)
 Cell_Volume: 202,5(3)
 Number of single indexed lines: 9
 Number of unindexed lines: 1
 2Theta zeropoint: -0,02(3)
 Final 2Theta window: 0,0500

| N | 2Th[obs] | H | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int. | d[obs] | d[calc] |
|----|----------|---------------------|---|---|-----------|----------|------|--------|---------|
| 1 | 23,451 | 1 | 0 | 1 | 23,441 | 0,0103 | 22,8 | 3,7904 | 3,792 |
| 2 | 30,661 | 1 | 0 | 3 | 30,681 | -0,0197 | 100 | 2,9136 | 2,9117 |
| 3 | 31,86 | 1 | 1 | 0 | 31,864 | -0,0047 | 83,5 | 2,8066 | 2,8062 |
| 4 | 45,672 | 2 | 0 | 0 | 45,685 | -0,0133 | 31 | 1,9848 | 1,9843 |
| 5 | 52,019 | 2 | 1 | 1 | 51,97 | 0,0492 | 6,2 | 1,7566 | 1,7581 |
| 6 | 53,932 | --- not indexed --- | | | | | 17,6 | 1,6987 | |
| 7 | 55,068 | 1 | 0 | 7 | 55,054 | 0,0138 | 6,5 | 1,6663 | 1,6667 |
| 8 | 56,022 | 2 | 1 | 3 | 56,039 | -0,017 | 41,5 | 1,6402 | 1,6397 |
| 9 | 63,88 | 2 | 0 | 6 | 63,89 | -0,0095 | 5,6 | 1,4561 | 1,4559 |
| 10 | 66,587 | 2 | 2 | 0 | 66,596 | -0,009 | 7,1 | 1,4033 | 1,4031 |

Average delta(2Theta)= 0,016
 Maximum delta(2Theta)= 0,049 (peak 5) = 3,0 * average
 Figure of Merit F(9)= 27,6 (0,016, 20)
 Durbin-Watson serial correlation = 1,861 (not significant)
 $\text{Sqrt}[\text{sum}(w * \text{delta}(q)^2) / (\text{Nobs} - \text{Nvar})] = 0.00020183$

A3-2

Wavelength: 1,540598
 Number of accepted peaks: 17
 2Theta window: 0,050
 2Theta zeropoint: -0,0164 (refineable)
 Symmetry: Tetragonal I
 Spacegroup: I 4/m m m (No. 123)
 Initial cell parameters:
 Cell_A: 3,9849
 Cell_C: 12,8890
 Refined cell parameters:
 Cell_A: 3,9849(12)
 Cell_C: 12,889(6)
 Cell_Volume: 204,67(16)
 Number of single indexed lines: 12
 Number of unindexed lines: 5
 2Theta zeropoint: -0,016(18)
 Final 2Theta window: 0,0500

| N | 2Th[obs] | H | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int. | d[obs] | d[calc] |
|---|----------|---------------------|---|---|-----------|----------|------|--------|---------|
| 1 | 23,346 | 1 | 0 | 1 | 23,347 | -0,0011 | 23 | 3,8073 | 3,8071 |
| 2 | 30,55 | 1 | 0 | 3 | 30,574 | -0,0241 | 100 | 2,9239 | 2,9216 |
| 3 | 31,726 | 1 | 1 | 0 | 31,73 | -0,0039 | 60,7 | 2,8181 | 2,8177 |
| 4 | 42,234 | --- not indexed --- | | | | | 8,5 | 2,1381 | |

| | | | | | | | | | |
|----|--------|---------------------|---|---|--------|---------|------|--------|--------|
| 5 | 42,633 | 1 | 1 | 4 | 42,588 | 0,0446 | 5,6 | 2,119 | 2,1211 |
| 6 | 45,493 | 2 | 0 | 0 | 45,487 | 0,0051 | 22,7 | 1,9922 | 1,9924 |
| 7 | 51,749 | 2 | 1 | 1 | 51,743 | 0,0062 | 4,8 | 1,7651 | 1,7653 |
| 8 | 53,702 | --- not indexed --- | | | | | 15,6 | 1,7651 | |
| 9 | 55,775 | 2 | 1 | 3 | 55,803 | -0,0284 | 34,1 | 1,6469 | 1,6461 |
| 10 | 63,654 | 2 | 0 | 6 | 63,648 | 0,0066 | 7,1 | 1,4607 | 1,4608 |
| 11 | 66,289 | 2 | 2 | 0 | 66,289 | 0,0005 | 7 | 1,4089 | 1,4089 |
| 12 | 73,952 | 2 | 1 | 7 | 73,961 | -0,0094 | 3,8 | 1,2807 | 1,2805 |
| 13 | 74,734 | 3 | 0 | 3 | 74,746 | -0,0116 | 4,7 | 1,2692 | 1,269 |
| 14 | 75,38 | 3 | 1 | 0 | 75,365 | 0,0155 | 5,8 | 1,2599 | 1,2601 |
| 15 | 81,581 | --- not indexed --- | | | | | 2,2 | 1,1791 | |
| 16 | 82,118 | --- not indexed --- | | | | | 4,2 | 1,1727 | |
| 17 | 87,032 | --- not indexed --- | | | | | 2,5 | 1,1187 | |

Average delta(2Theta)= 0,013

Maximum delta(2Theta)= 0,045 (peak 5) = 3,4 * average

Figure of Merit F(12)= 25,5 (0,013, 36)

Durbin-Watson serial correlation = 2,107 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 0.00016379

A3-3

Wavelength: 1,540598

Number of accepted peaks: 15

2Theta window: 0,050

2Theta zeropoint: -0,0839 (refineable)

Symmetry: Tetragonal I

Spacegroup: I 4/m m m (No. 123)

Initial cell parameters:

Cell_A: 3,9906

Cell_C: 12,9130

Refined cell parameters:

Cell_A: 3,9906(12)

Cell_C: 12,913(6)

Cell_Volume: 205,64(17)

Number of single indexed lines: 13

Number of unindexed lines: 2

2Theta zeropoint: -0,084(18)

Final 2Theta window: 0,0500

| N | 2Th[obs] | H | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int. | d[obs] | d[calc] |
|----|----------|---------------------|---|---|-----------|----------|------|--------|---------|
| 1 | 13,469 | --- not indexed --- | | | | | 5,1 | 6,5687 | |
| 2 | 23,315 | 1 | 0 | 1 | 23,312 | 0,0024 | 22,7 | 3,8123 | 3,8127 |
| 3 | 30,523 | 1 | 0 | 3 | 30,523 | 0 | 100 | 2,9264 | 2,9264 |
| 4 | 31,684 | 1 | 1 | 0 | 31,684 | -0,0003 | 59,3 | 2,8218 | 2,8218 |
| 5 | 41,959 | 0 | 0 | 6 | 41,944 | 0,0147 | 5,2 | 2,1515 | 2,1522 |
| 6 | 42,512 | 1 | 1 | 4 | 42,516 | -0,0037 | 10,1 | 2,1248 | 2,1246 |
| 7 | 45,405 | 2 | 0 | 0 | 45,419 | -0,0145 | 22,2 | 1,9959 | 1,9953 |
| 8 | 51,656 | 2 | 1 | 1 | 51,663 | -0,0076 | 4,5 | 1,7681 | 1,7678 |
| 9 | 53,607 | --- not indexed --- | | | | | 12,3 | 1,7082 | |
| 10 | 55,703 | 2 | 1 | 3 | 55,713 | -0,0092 | 30,1 | 1,6488 | 1,6486 |
| 11 | 63,569 | 2 | 0 | 6 | 63,531 | 0,0382 | 5,3 | 1,4624 | 1,4632 |
| 12 | 66,174 | 2 | 2 | 0 | 66,182 | -0,0079 | 5,7 | 1,411 | 1,4109 |
| 13 | 73,775 | 2 | 1 | 7 | 73,819 | -0,0434 | 2 | 1,2833 | 1,2827 |
| 14 | 74,626 | 3 | 0 | 3 | 74,617 | 0,0088 | 4,2 | 1,2708 | 1,2709 |
| 15 | 75,262 | 3 | 1 | 0 | 75,239 | 0,0227 | 4,6 | 1,2616 | 1,2619 |

Average delta(2Theta)= 0,013
 Maximum delta(2Theta)= 0,043 (peak 13) = 3,3 * average
 Figure of Merit F(13)= 33,6 (0,013, 29)
 Durbin-Watson serial correlation = 2,012 (not significant)
 $\text{Sqrt}[\text{sum}(w * \delta(q)^2) / (\text{Nobs} - \text{Nvar})] = 0.00016601$

A3-4

Wavelength: 1,540598
 Number of accepted peaks: 20
 2Theta window: 0,050
 2Theta zeropoint: -0,0828 (refineable)
 Symmetry: Tetragonal I
 Spacegroup: I 4/m m m (No. 123)
 Initial cell parameters:
 Cell_A: 3,9923
 Cell_C: 12,9120
 Refined cell parameters:
 Cell_A: 3,9923(9)
 Cell_C: 12,912(4)
 Cell_Volume: 205,80(11)
 Number of single indexed lines: 20
 Number of unindexed lines: 0
 2Theta zeropoint: -0,083(13)
 Final 2Theta window: 0,0500

| N | 2Th[obs] | H | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int. | d[obs] | d[calc] |
|----|----------|---|---|---|-----------|----------|------|--------|---------|
| 1 | 13,669 | 0 | 0 | 2 | 13,705 | -0,0367 | 6,2 | 6,4732 | 6,4559 |
| 2 | 23,314 | 1 | 0 | 1 | 23,303 | 0,0107 | 21,6 | 3,8124 | 3,8142 |
| 3 | 27,59 | 0 | 0 | 4 | 27,612 | -0,0212 | 3,6 | 3,2304 | 3,228 |
| 4 | 30,521 | 1 | 0 | 3 | 30,517 | 0,0043 | 100 | 2,9266 | 2,927 |
| 5 | 31,677 | 1 | 1 | 0 | 31,67 | 0,0074 | 53,1 | 2,8224 | 2,823 |
| 6 | 41,935 | 0 | 0 | 6 | 41,949 | -0,0137 | 4,8 | 2,1527 | 2,152 |
| 7 | 42,516 | 1 | 1 | 4 | 42,507 | 0,0088 | 9,7 | 2,1246 | 2,125 |
| 8 | 45,41 | 2 | 0 | 0 | 45,398 | 0,0115 | 19,8 | 1,9957 | 1,9962 |
| 9 | 51,654 | 2 | 1 | 1 | 51,64 | 0,0143 | 4 | 1,7681 | 1,7686 |
| 10 | 53,544 | 1 | 1 | 6 | 53,499 | 0,0453 | 11,6 | 1,7101 | 1,7114 |
| 11 | 54,745 | 1 | 0 | 7 | 54,777 | -0,0324 | 3,3 | 1,6754 | 1,6745 |
| 12 | 55,705 | 2 | 1 | 3 | 55,691 | 0,0146 | 26,8 | 1,6488 | 1,6492 |
| 13 | 63,534 | 2 | 0 | 6 | 63,518 | 0,016 | 4,8 | 1,4632 | 1,4635 |
| 14 | 66,161 | 2 | 2 | 0 | 66,149 | 0,0121 | 4,1 | 1,4113 | 1,4115 |
| 15 | 69,602 | 1 | 0 | 9 | 69,576 | 0,026 | 2 | 1,3497 | 1,3501 |
| 16 | 73,792 | 2 | 1 | 7 | 73,804 | -0,0119 | 2,3 | 1,2831 | 1,2829 |
| 17 | 74,577 | 3 | 0 | 3 | 74,583 | -0,0068 | 3,5 | 1,2715 | 1,2714 |
| 18 | 75,192 | 3 | 1 | 0 | 75,2 | -0,0083 | 3,7 | 1,2626 | 1,2625 |
| 19 | 81,823 | 3 | 1 | 4 | 81,862 | -0,0393 | 3 | 1,1762 | 1,1758 |
| 20 | 87,067 | 2 | 1 | 9 | 87,068 | -0,0008 | 1,7 | 1,1184 | 1,1183 |

Average delta(2Theta)= 0,017
 Maximum delta(2Theta)= 0,045 (peak 10) = 2,6 * average
 Figure of Merit F(20)= 31,6 (0,017, 37)
 Durbin-Watson serial correlation = 2,032 (not significant)
 $\text{Sqrt}[\text{sum}(w * \delta(q)^2) / (\text{Nobs} - \text{Nvar})] = 0,00017235$

8.2.3 Partikel aus H₂O Dispersionen**B1-1**

Wavelength: 1,540598

Number of accepted peaks: 16
 2Theta window: 0,050
 2Theta zeropoint: -0,0390 (refineable)
 Symmetry: Tetragonal I
 Spacegroup: I 4/m m m (No. 123)
 Initial cell parameters:
 Cell_A: 3,9920
 Cell_C: 12,8110
 Refined cell parameters:
 Cell_A: 3,9920(11)
 Cell_C: 12,811(4)
 Cell_Volume: 204,15(13)
 Number of single indexed lines: 13
 Number of unindexed lines: 3
 2Theta zeropoint: -0,039(15)
 Final 2Theta window: 0,0500

| N | 2Th[obs] | H | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int. | d[obs] | d[calc] |
|----|----------|---------------------|---|---|-----------|----------|------|--------|---------|
| 1 | 13,806 | 0 | 0 | 2 | 13,814 | -0,0084 | 8,6 | 6,4093 | 6,4054 |
| 2 | 23,321 | 1 | 0 | 1 | 23,321 | 0,0001 | 21,2 | 3,8112 | 3,8112 |
| 3 | 27,826 | 0 | 0 | 4 | 27,834 | -0,0084 | 4 | 3,2036 | 3,2027 |
| 4 | 30,621 | 1 | 0 | 3 | 30,633 | -0,0116 | 100 | 2,9172 | 2,9162 |
| 5 | 31,676 | 1 | 1 | 0 | 31,673 | 0,0035 | 46,2 | 2,8224 | 2,8227 |
| 6 | 42,52 | --- not indexed --- | | | | | 12 | 2,1244 | |
| 7 | 45,406 | 2 | 0 | 0 | 45,402 | 0,0036 | 17,2 | 1,9958 | 1,996 |
| 8 | 51,667 | 2 | 1 | 1 | 51,653 | 0,0142 | 3,4 | 1,7677 | 1,7682 |
| 9 | 53,81 | 1 | 1 | 6 | 53,79 | 0,0203 | 14,6 | 1,7023 | 1,7029 |
| 10 | 55,696 | --- not indexed --- | | | | | 26,7 | 1,649 | |
| 11 | 63,751 | 2 | 0 | 6 | 63,781 | -0,0294 | 5,1 | 1,4587 | 1,4581 |
| 12 | 66,142 | 2 | 2 | 0 | 66,156 | -0,0135 | 3,8 | 1,4116 | 1,4114 |
| 13 | 70,176 | 1 | 0 | 9 | 70,134 | 0,0415 | 2,1 | 1,34 | 1,3407 |
| 14 | 74,515 | --- not indexed --- | | | | | 5,4 | 1,2724 | |
| 15 | 75,229 | 3 | 1 | 0 | 75,208 | 0,0212 | 3,2 | 1,2621 | 1,2624 |
| 16 | 87,563 | 2 | 1 | 9 | 87,596 | -0,0331 | 1,9 | 1,1133 | 1,113 |

Average delta(2Theta)= 0,016
 Maximum delta(2Theta)= 0,042 (peak 13) = 2,6 * average
 Figure of Merit F(13)= 21,9 (0,016, 37)
 Durbin-Watson serial correlation = 1,857 (not significant)
 $\text{Sqrt}[\text{sum}(w * \text{delta}(q)^2) / (\text{Nobs} - \text{Nvar})] = 0,00017741$

B1-2

Wavelength: 1,540598
 Number of accepted peaks: 22
 2Theta window: 0,040
 2Theta zeropoint: 0,0375 (refineable)
 Symmetry: Tetragonal I
 Spacegroup: I 4/m m m (No. 123)
 Initial cell parameters:
 Cell_A: 3,9919
 Cell_C: 12,81130
 Refined cell parameters:
 Cell_A: 3,9919(8)
 Cell_C: 12,813(3)
 Cell_Volume: 204,18(11)
 Number of single indexed lines: 20
 Number of unindexed lines: 2
 2Theta zeropoint: 0,017(12)

Indizierungen

Final 2Theta window: 0,0400

| N | 2Th[obs] | H | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int. | d[obs] | d[calc] |
|----|----------|---------------------|---|---|-----------|----------|------|--------|---------|
| 1 | 13,806 | 0 | 0 | 2 | 13,812 | -0,0055 | 7,1 | 6,4089 | 6,4064 |
| 2 | 23,328 | 1 | 0 | 1 | 23,321 | 0,0066 | 21,9 | 3,8102 | 3,8112 |
| 3 | 27,818 | 0 | 0 | 4 | 27,83 | -0,012 | 3,8 | 3,2046 | 3,2032 |
| 4 | 30,613 | 1 | 0 | 3 | 30,631 | -0,0177 | 100 | 2,918 | 2,9164 |
| 5 | 31,681 | 1 | 1 | 0 | 31,673 | 0,0081 | 53,5 | 2,822 | 2,8227 |
| 6 | 42,326 | 0 | 0 | 6 | 42,288 | 0,0376 | 6,3 | 2,1337 | 2,1355 |
| 7 | 42,656 | 1 | 1 | 4 | 42,659 | -0,0032 | 8,1 | 2,1179 | 2,1178 |
| 8 | 45,401 | 2 | 0 | 0 | 45,403 | -0,0014 | 20 | 1,996 | 1,996 |
| 9 | 47,67 | 2 | 0 | 2 | 47,685 | -0,0153 | 1,1 | 1,9062 | 1,9056 |
| 10 | 51,664 | 2 | 1 | 1 | 51,653 | 0,0107 | 4 | 1,7678 | 1,7682 |
| 11 | 53,785 | 1 | 1 | 6 | 53,784 | 0,0005 | 13,9 | 1,703 | 1,703 |
| 12 | 55,193 | 1 | 0 | 7 | 55,158 | 0,0354 | 3,6 | 1,6628 | 1,6638 |
| 13 | 55,748 | 2 | 1 | 3 | 55,765 | -0,017 | 28,4 | 1,6476 | 1,6471 |
| 14 | 63,742 | 2 | 0 | 6 | 63,776 | -0,0337 | 5,6 | 1,4589 | 1,4582 |
| 15 | 66,174 | 2 | 2 | 0 | 66,157 | 0,0172 | 4,6 | 1,411 | 1,4114 |
| 16 | 70,097 | 1 | 0 | 9 | 70,123 | -0,0257 | 2,5 | 1,3414 | 1,3409 |
| 17 | 73,216 | 2 | 2 | 4 | 73,227 | -0,0113 | 0,8 | 1,2917 | 1,2915 |
| 18 | 74,143 | 2 | 1 | 7 | 74,131 | 0,0125 | 3,1 | 1,2778 | 1,278 |
| 19 | 74,661 | 3 | 0 | 3 | 74,651 | 0,0103 | 3,8 | 1,2703 | 1,2704 |
| 20 | 75,213 | 3 | 1 | 0 | 75,209 | 0,0036 | 4,2 | 1,2623 | 1,2624 |
| 21 | 81,881 | --- not indexed --- | | | | | 3,5 | 1,1755 | |
| 22 | 87,53 | --- not indexed --- | | | | | 2,2 | 1,1136 | |

Average delta(2Theta)= 0,014

Maximum delta(2Theta)= 0,038 (peak 6) = 2,6 * average

Figure of Merit F(20)= 37,9 (0,014, 37)

Durbin-Watson serial correlation = 2,273 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 0,00014723

B1-3

Wavelength: 1,540598

Number of accepted peaks: 22

2Theta window: 0,050

2Theta zeropoint: 0,0151 (refineable)

Symmetry: Tetragonal I

Spacegroup: I 4/m m m (No. 123)

Initial cell parameters:

Cell_A: 3,9899

Cell_C: 12,8090

Refined cell parameters:

Cell_A: 3,9899(7)

Cell_C: 12,809(3)

Cell_Volume: 203,91(9)

Number of single indexed lines: 20

Number of unindexed lines: 0

2Theta zeropoint: 0,015(10)

Final 2Theta window: 0,0500

| N | 2Th[obs] | H | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int. | d[obs] | d[calc] |
|---|----------|---|---|---|-----------|----------|------|--------|---------|
| 1 | 13,812 | 0 | 0 | 2 | 13,816 | -0,0035 | 7,4 | 6,4062 | 6,4046 |
| 2 | 23,34 | 1 | 0 | 1 | 23,333 | 0,0073 | 23,9 | 3,8082 | 3,8094 |
| 3 | 27,831 | 0 | 0 | 4 | 27,838 | -0,0064 | 3,7 | 3,203 | 3,2023 |
| 4 | 30,627 | 1 | 0 | 3 | 30,643 | -0,016 | 100 | 2,9167 | 2,9152 |

| | | | | | | | | | |
|----|--------|---|---|---|--------|---------|------|--------|--------|
| 5 | 31,696 | 1 | 1 | 0 | 31,69 | 0,0068 | 56 | 2,8207 | 2,8213 |
| 6 | 42,302 | 0 | 0 | 6 | 42,301 | 0,0013 | 5,9 | 2,1348 | 2,1349 |
| 7 | 42,67 | 1 | 1 | 4 | 42,677 | -0,0076 | 9 | 2,1173 | 2,1169 |
| 8 | 45,428 | 2 | 0 | 0 | 45,427 | 0,0003 | 20,6 | 1,9949 | 1,9949 |
| 9 | 47,711 | 2 | 0 | 2 | 47,71 | 0,0013 | 1,2 | 1,9046 | 1,9047 |
| 10 | 51,69 | 2 | 1 | 1 | 51,681 | 0,0089 | 4,2 | 1,767 | 1,7673 |
| 11 | 53,815 | 1 | 1 | 6 | 53,806 | 0,0091 | 14,2 | 1,7021 | 1,7024 |
| 12 | 55,213 | 1 | 0 | 7 | 55,177 | 0,0364 | 3,7 | 1,6623 | 1,6633 |
| 13 | 55,784 | 2 | 1 | 3 | 55,794 | -0,0095 | 29,4 | 1,6466 | 1,6464 |
| 14 | 63,761 | 2 | 0 | 6 | 63,805 | -0,0439 | 5,7 | 1,4585 | 1,4576 |
| 15 | 66,219 | 2 | 2 | 0 | 66,195 | 0,0239 | 4,7 | 1,4102 | 1,4106 |
| 16 | 70,147 | 1 | 0 | 9 | 70,148 | -0,0005 | 2,7 | 1,3405 | 1,3405 |
| 17 | 73,264 | 2 | 2 | 4 | 73,268 | -0,0035 | 0,8 | 1,291 | 1,2909 |
| 18 | 74,165 | 2 | 1 | 7 | 74,165 | -0,0005 | 3,5 | 1,2775 | 1,2775 |
| 19 | 74,698 | 3 | 0 | 3 | 74,693 | 0,0051 | 3,9 | 1,2697 | 1,2698 |
| 20 | 75,245 | 3 | 1 | 0 | 75,254 | -0,0091 | 4,8 | 1,2618 | 1,2617 |

Average delta(2Theta)= 0,010

Maximum delta(2Theta)= 0,044 (peak 14) = 4,4 * average

Figure of Merit F(20)= 66,3 (0,010, 30)

Durbin-Watson serial correlation = 2,326 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 0,00012563

8.2.4 Partikel der Präzipitationsmethode

C1-1

Wavelength: 1,540598

Number of accepted peaks: 19

2Theta window: 0,070

2Theta zeropoint: -0,0520 (refineable)

Symmetry: Tetragonal I

Spacegroup: I 4/m m m (No. 123)

Initial cell parameters:

Cell_A: 3,9794

Cell_C: 12,8600

Refined cell parameters:

Cell_A: 3,9794(14)

Cell_C: 12,860(5)

Cell_Volume: 203,65(18)

Number of single indexed lines: 18

Number of unindexed lines: 1

2Theta zeropoint: -0,052(21)

Final 2Theta window: 0,0700

| N | 2Th[obs] | H | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int. | d[obs] | d[calc] |
|----|----------|---------------------|---|---|-----------|----------|------|--------|---------|
| 1 | 13,658 | --- not indexed --- | | | | | 5,5 | 6,4782 | |
| 2 | 23,379 | 1 | 0 | 1 | 23,381 | -0,0024 | 30,6 | 3,8019 | 3,8016 |
| 3 | 27,721 | 0 | 0 | 4 | 27,725 | -0,0034 | 2,9 | 3,2155 | 3,2151 |
| 4 | 30,569 | 1 | 0 | 3 | 30,629 | -0,0609 | 100 | 2,9221 | 2,9165 |
| 5 | 31,77 | 1 | 1 | 0 | 31,775 | -0,0055 | 88,6 | 2,8143 | 2,8139 |
| 6 | 42,136 | 0 | 0 | 6 | 42,125 | 0,0114 | 5 | 2,1428 | 2,1434 |
| 7 | 42,648 | 1 | 1 | 4 | 42,666 | -0,0184 | 11,9 | 2,1183 | 2,1174 |
| 8 | 45,584 | 2 | 0 | 0 | 45,554 | 0,0303 | 27,5 | 1,9884 | 1,9897 |
| 9 | 47,847 | 2 | 0 | 2 | 47,814 | 0,0329 | 2,4 | 1,8995 | 1,9008 |
| 10 | 51,838 | 2 | 1 | 1 | 51,821 | 0,0174 | 6,5 | 1,7623 | 1,7628 |

Indizierungen

| | | | | | | | | | |
|----|--------|---|---|---|--------|---------|------|--------|--------|
| 11 | 53,76 | 1 | 1 | 6 | 53,715 | 0,0453 | 15 | 1,7037 | 1,7051 |
| 12 | 55,026 | 1 | 0 | 7 | 55,008 | 0,0181 | 3,5 | 1,6675 | 1,668 |
| 13 | 55,895 | 2 | 1 | 3 | 55,894 | 0,001 | 40,8 | 1,6436 | 1,6436 |
| 14 | 63,738 | 2 | 0 | 6 | 63,773 | -0,0353 | 6,9 | 1,459 | 1,4582 |
| 15 | 66,396 | 2 | 2 | 0 | 66,392 | 0,0036 | 6,4 | 1,4069 | 1,4069 |
| 16 | 69,899 | 1 | 0 | 9 | 69,888 | 0,0105 | 1,8 | 1,3447 | 1,3448 |
| 17 | 74,079 | 2 | 1 | 7 | 74,115 | -0,0363 | 3,4 | 1,2788 | 1,2783 |
| 18 | 74,88 | 3 | 0 | 3 | 74,873 | 0,0068 | 5,5 | 1,2671 | 1,2672 |
| 19 | 75,472 | 3 | 1 | 0 | 75,487 | -0,0152 | 6,3 | 1,2586 | 1,2584 |

Average delta(2Theta)= 0,020

Maximum delta(2Theta)= 0,061 (peak 4) = 3,1 * average

Figure of Merit F(18)= 30,4 (0,020, 30)

Durbin-Watson serial correlation = 1,693 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 0,00021421

C1-2

Wavelength: 1,540598

Number of accepted peaks: 21

2Theta window: 0,030

2Theta zeropoint: -0,0756 (refineable)

Symmetry: Tetragonal I

Spacegroup: I 4/m m m (No. 123)

Initial cell parameters:

Cell_A: 3,9815

Cell_C: 12,7633

Refined cell parameters:

Cell_A: 3,9815(4)

Cell_C: 12,7633(14)

Cell_Volume: 202,32(4)

Number of single indexed lines: 21

Number of unindexed lines: 0

2Theta zeropoint: -0,076(6)

Final 2Theta window: 0,0300

| N | 2Th[obs] | H | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int. | d[obs] | d[calc] |
|----|----------|---|---|---|-----------|----------|------|--------|---------|
| 1 | 13,856 | 0 | 0 | 2 | 13,866 | -0,0092 | 9,6 | 6,3858 | 6,3816 |
| 2 | 23,391 | 1 | 0 | 1 | 23,386 | 0,0054 | 27,1 | 3,8 | 3,8008 |
| 3 | 27,95 | 0 | 0 | 4 | 27,94 | 0,0106 | 5,6 | 3,1896 | 3,1908 |
| 4 | 30,717 | 1 | 0 | 3 | 30,731 | -0,0142 | 100 | 2,9083 | 2,907 |
| 5 | 31,759 | 1 | 1 | 0 | 31,758 | 0,0004 | 62,8 | 2,8153 | 2,8153 |
| 6 | 42,473 | 0 | 0 | 6 | 42,461 | 0,0122 | 6,3 | 2,1266 | 2,1272 |
| 7 | 42,809 | 1 | 1 | 4 | 42,801 | 0,0077 | 12,6 | 2,1107 | 2,1111 |
| 8 | 45,532 | 2 | 0 | 0 | 45,529 | 0,0034 | 28,9 | 1,9906 | 1,9907 |
| 9 | 47,828 | 2 | 0 | 2 | 47,824 | 0,0045 | 2,6 | 1,9002 | 1,9004 |
| 10 | 51,805 | 2 | 1 | 1 | 51,8 | 0,0044 | 6,9 | 1,7634 | 1,7635 |
| 11 | 53,981 | 1 | 1 | 6 | 53,983 | -0,0025 | 14,4 | 1,6973 | 1,6972 |
| 12 | 55,364 | 1 | 0 | 7 | 55,377 | -0,0132 | 6,1 | 1,6581 | 1,6578 |
| 13 | 55,929 | 2 | 1 | 3 | 55,936 | -0,0068 | 41,7 | 1,6427 | 1,6425 |
| 14 | 64,004 | 2 | 0 | 6 | 64,005 | -0,001 | 8 | 1,4535 | 1,4535 |
| 15 | 66,355 | 2 | 2 | 0 | 66,353 | 0,0024 | 7,9 | 1,4076 | 1,4077 |
| 16 | 70,431 | 1 | 0 | 9 | 70,424 | 0,0073 | 4,9 | 1,3358 | 1,3359 |
| 17 | 74,387 | 2 | 1 | 7 | 74,411 | -0,0245 | 4,6 | 1,2743 | 1,2739 |
| 18 | 74,887 | 3 | 0 | 3 | 74,89 | -0,0031 | 7,9 | 1,267 | 1,2669 |
| 19 | 75,441 | 3 | 1 | 0 | 75,441 | 0,0005 | 7,8 | 1,259 | 1,2591 |

| | | | | | | | | | |
|----|--------|---|---|---|--------|--------|-----|--------|--------|
| 20 | 82,029 | 2 | 2 | 6 | 82,019 | 0,0096 | 4,1 | 1,1738 | 1,1739 |
| 21 | 87,965 | 2 | 1 | 9 | 87,959 | 0,0058 | 4,5 | 1,1092 | 1,1093 |

Average delta(2Theta)= 0,007

Maximum delta(2Theta)= 0,024 (peak 17) = 3,5 * average

Figure of Merit F(21)= 80,2 (0,007, 37)

Durbin-Watson serial correlation = 1,772 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 7,3685e-005

C2-1

Wavelength: 1,540598

Number of accepted peaks: 19

2Theta window: 0,050

2Theta zeropoint: -0,0338 (refineable)

Symmetry: Tetragonal I

Spacegroup: I 4/m m m (No. 123)

Initial cell parameters:

Cell_A: 3,9838

Cell_C: 12,8790

Refined cell parameters:

Cell_A: 3,9838(11)

Cell_C: 12,879(5)

Cell_Volume: 204,40(14)

Number of single indexed lines: 14

Number of unindexed lines: 5

2Theta zeropoint: -0,034(18)

Final 2Theta window: 0,0500

| N | 2Th[obs] | H | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int. | d[obs] | d[calc] |
|----|----------|---------------------|---|----|-----------|----------|------|--------|---------|
| 1 | 23,335 | 1 | 0 | 1 | 23,354 | -0,0193 | 29,9 | 3,809 | 3,8059 |
| 2 | 30,59 | 1 | 0 | 3 | 30,59 | -0,0002 | 72 | 2,9202 | 2,9202 |
| 3 | 31,731 | 1 | 1 | 0 | 31,739 | -0,0077 | 100 | 2,8177 | 2,817 |
| 4 | 41,722 | 1 | 0 | 5 | 41,724 | -0,0026 | 1,8 | 2,1632 | 2,163 |
| 5 | 42,586 | 1 | 1 | 4 | 42,61 | -0,0244 | 10 | 2,1212 | 2,1201 |
| 6 | 45,501 | 2 | 0 | 0 | 45,5 | 0,0006 | 33,1 | 1,9919 | 1,9919 |
| 7 | 47,635 | --- not indexed --- | | | | | 3 | 1,9075 | |
| 8 | 51,805 | 2 | 1 | 1 | 51,759 | 0,0465 | 6,1 | 1,7633 | 1,7648 |
| 9 | 53,781 | --- not indexed --- | | | | | 12 | 1,7031 | |
| 10 | 55,161 | --- not indexed --- | | | | | 3,4 | 1,6637 | |
| 11 | 55,835 | 2 | 1 | 3 | 55,824 | 0,0106 | 35,3 | 1,6452 | 1,6455 |
| 12 | 63,798 | | | | | | 5,2 | 1,4577 | |
| 13 | 66,331 | 2 | 2 | 0 | 66,309 | 0,0222 | 9,6 | 1,4081 | 1,4085 |
| 14 | 73,487 | 0 | 0 | 10 | 73,47 | 0,0174 | 1,8 | 1,2876 | 1,2879 |
| 15 | 74,184 | --- not indexed --- | | | | | 3,5 | 1,2772 | |
| 16 | 74,78 | 3 | 0 | 3 | 74,773 | 0,0065 | 7,3 | 1,2685 | 1,2686 |
| 17 | 75,402 | 3 | 1 | 0 | 75,389 | 0,0132 | 8,2 | 1,2596 | 1,2598 |
| 18 | 81,445 | 3 | 0 | 5 | 81,479 | -0,0343 | 1,4 | 1,1807 | 1,1803 |
| 19 | 82,052 | 3 | 1 | 4 | 82,08 | -0,0285 | 3,9 | 1,1735 | 1,1732 |

Average delta(2Theta)= 0,017

Maximum delta(2Theta)= 0,046 (peak 8) = 2,8 * average

Figure of Merit F(14)= 25,4 (0,017, 33)

Durbin-Watson serial correlation = 1,122 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 0,00018467

C2-2

Wavelength: 1,540598

Number of accepted peaks: 19

2Theta window: 0,090

Indizierungen

2Theta zeropoint: -0,0397 (refineable)

Symmetry: Tetragonal I

Spacegroup: I 4/m m m (No. 123)

Initial cell parameters:

Cell_A: 3,9864

Cell_C: 12,8740

Refined cell parameters:

Cell_A: 3,9864(9)

Cell_C: 12,874(5)

Cell_Volume: 204,59(9)

Number of single indexed lines: 15

Number of unindexed lines: 4

2Theta zeropoint: -0,040(6)

Final 2Theta window: 0,0900

| N | 2Th[obs] | H | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int. | d[obs] | d[calc] |
|----|----------|---------------------|---|----|-----------|----------|------|--------|---------|
| 1 | 13,593 | --- not indexed --- | | | | | 4,2 | 6,5092 | |
| 2 | 23,313 | 1 | 0 | 1 | 23,341 | -0,0275 | 32,1 | 3,8125 | 3,8081 |
| 3 | 30,557 | 1 | 0 | 3 | 30,584 | -0,0263 | 76,3 | 2,9232 | 2,9207 |
| 4 | 31,704 | 1 | 1 | 0 | 31,718 | -0,0139 | 100 | 2,82 | 2,8188 |
| 5 | 42,222 | --- not indexed --- | | | | | 5,8 | 2,1387 | |
| 6 | 42,667 | 1 | 1 | 4 | 42,6 | 0,0664 | 9 | 2,1174 | 2,1206 |
| 7 | 45,463 | 2 | 0 | 0 | 45,469 | -0,006 | 29 | 1,9935 | 1,9932 |
| 8 | 47,695 | 2 | 0 | 2 | 47,727 | -0,0322 | 2,6 | 1,9052 | 1,904 |
| 9 | 51,727 | 2 | 1 | 1 | 51,723 | 0,0037 | 6,5 | 1,7658 | 1,7659 |
| 10 | 53,702 | 1 | 1 | 6 | 53,637 | 0,065 | 6,6 | 1,7054 | 1,7074 |
| 11 | 53,984 | 2 | 0 | 4 | 54,074 | -0,0899 | 4,2 | 1,6972 | 1,6946 |
| 12 | 55,801 | 2 | 1 | 3 | 55,793 | 0,008 | 36,7 | 1,6462 | 1,6464 |
| 13 | 63,26 | --- not indexed --- | | | | | 2,2 | 1,4688 | |
| 14 | 63,681 | 2 | 0 | 6 | 63,67 | 0,0115 | 4,6 | 1,4601 | 1,4604 |
| 15 | 66,288 | 2 | 2 | 0 | 66,26 | 0,0287 | 7,3 | 1,4089 | 1,4094 |
| 16 | 73,476 | 0 | 0 | 10 | 73,499 | -0,0234 | 1,8 | 1,2878 | 1,2874 |
| 17 | 74,168 | --- not indexed --- | | | | | 2,8 | 1,2775 | |
| 18 | 74,714 | 3 | 0 | 3 | 74,723 | -0,0095 | 6,3 | 1,2695 | 1,2694 |
| 19 | 75,348 | 3 | 1 | 0 | 75,331 | 0,0178 | 6,8 | 1,2604 | 1,2606 |

Average delta(2Theta)= 0,029

Maximum delta(2Theta)= 0,090 (peak 11) = 3,1 * average

Figure of Merit F(15)= 17,4 (0,029, 30)

Durbin-Watson serial correlation = 2,688 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 0,00031079

C2-3

Wavelength: 1,540598

Number of accepted peaks: 18

2Theta window: 0,040

2Theta zeropoint: -0,0490 (refineable)

Symmetry: Tetragonal I

Spacegroup: I 4/m m m (No. 123)

Initial cell parameters:

Cell_A: 3,9870

Cell_C: 12,8490

Refined cell parameters:

Cell_A: 3,9870(14)

Cell_C: 12,849(6)

Cell_Volume: 204,25(18)

Number of single indexed lines: 15

Number of unindexed lines: 3

2Theta zeropoint: -0,049(22)

Final 2Theta window: 0,0400

| N | 2Th[obs] | H | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int. | d[obs] | d[calc] |
|----|----------|---------------------|---|---|-----------|----------|------|--------|---------|
| 1 | 23,345 | 1 | 0 | 1 | 23,342 | 0,0035 | 32,3 | 3,8073 | 3,8079 |
| 2 | 27,714 | 0 | 0 | 4 | 27,749 | -0,0351 | 2,1 | 3,2163 | 3,2123 |
| 3 | 30,576 | 1 | 0 | 3 | 30,61 | -0,034 | 77,3 | 2,9214 | 2,9183 |
| 4 | 31,731 | 1 | 1 | 0 | 31,713 | 0,0173 | 100 | 2,8177 | 2,8192 |
| 5 | 41,913 | --- not indexed --- | | | | | 3,2 | 2,1537 | |
| 6 | 42,607 | 1 | 1 | 4 | 42,635 | -0,0278 | 9,8 | 2,1202 | 2,1189 |
| 7 | 45,494 | 2 | 0 | 0 | 45,462 | 0,0321 | 31,7 | 1,9922 | 1,9935 |
| 8 | 51,75 | 2 | 1 | 1 | 51,718 | 0,0326 | 7 | 1,7651 | 1,7661 |
| 9 | 53,836 | --- not indexed --- | | | | | 10,4 | 1,7015 | |
| 10 | 55,812 | 2 | 1 | 3 | 55,803 | 0,0082 | 36,8 | 1,6459 | 1,6461 |
| 11 | 63,761 | 2 | 0 | 6 | 63,729 | 0,0314 | 4,2 | 1,4585 | 1,4591 |
| 12 | 66,283 | 2 | 2 | 0 | 66,249 | 0,0338 | 7,3 | 1,409 | 1,4096 |
| 13 | 69,949 | 1 | 0 | 9 | 69,933 | 0,0161 | 2,1 | 1,3438 | 1,3441 |
| 14 | 74,075 | 2 | 1 | 7 | 74,067 | 0,0077 | 3,1 | 1,2789 | 1,279 |
| 15 | 74,704 | 3 | 0 | 3 | 74,727 | -0,0233 | 6,6 | 1,2696 | 1,2693 |
| 16 | 75,287 | 3 | 1 | 0 | 75,318 | -0,0319 | 6,4 | 1,2612 | 1,2608 |
| 17 | 81,569 | --- not indexed --- | | | | | 1 | 1,1792 | |
| 18 | 82,012 | 3 | 1 | 4 | 82,042 | -0,0306 | 4,3 | 1,174 | 1,1736 |

Average delta(2Theta)= 0,024

Maximum delta(2Theta)= 0,035 (peak 2) = 1,4 * average

Figure of Merit F(15)= 18,7 (0,024, 33)

Durbin-Watson serial correlation = 2,263 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 0,00022801

C2-4

Wavelength: 1,540598

Number of accepted peaks: 20

2Theta window: 0,050

2Theta zeropoint: -0,0535 (refineable)

Symmetry: Tetragonal I

Spacegroup: I 4/m m m (No. 123)

Initial cell parameters:

Cell_A: 3,9841

Cell_C: 12,8620

Refined cell parameters:

Cell_A: 3,9841(9)

Cell_C: 12,862(4)

Cell_Volume: 204,16(12)

Number of single indexed lines: 14

Number of unindexed lines: 6

2Theta zeropoint: -0,053(13)

Final 2Theta window: 0,0500

| N | 2Th[obs] | H | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int. | d[obs] | d[calc] |
|---|----------|---------------------|---|---|-----------|----------|------|--------|---------|
| 1 | 13,763 | 0 | 0 | 2 | 13,758 | 0,0048 | 5,2 | 6,4289 | 6,4311 |
| 2 | 23,347 | 1 | 0 | 1 | 23,356 | -0,0088 | 32,1 | 3,8071 | 3,8057 |
| 3 | 30,599 | 1 | 0 | 3 | 30,607 | -0,0086 | 87 | 2,9193 | 2,9185 |
| 4 | 31,731 | 1 | 1 | 0 | 31,737 | -0,0057 | 100 | 2,8177 | 2,8172 |
| 5 | 41,925 | --- not indexed --- | | | | | 2,2 | 2,1531 | |
| 6 | 42,626 | 1 | 1 | 4 | 42,634 | -0,0077 | 10,7 | 2,1193 | 2,119 |

Indizierungen

| | | | | | | | | | |
|----|--------|---------------------|---|---|--------|---------|------|--------|--------|
| 7 | 45,498 | 2 | 0 | 0 | 45,497 | 0,0004 | 35,5 | 1,992 | 1,992 |
| 8 | 51,756 | 2 | 1 | 1 | 51,756 | -0,0008 | 6,2 | 1,7649 | 1,7649 |
| 9 | 53,732 | 1 | 1 | 6 | 53,684 | 0,0478 | 11,9 | 1,7046 | 1,706 |
| 10 | 55,253 | --- not indexed --- | | | | | 4,6 | 1,6612 | |
| 11 | 55,835 | 2 | 1 | 3 | 55,832 | 0,0034 | 36,8 | 1,6452 | 1,6453 |
| 12 | 63,708 | 2 | 0 | 6 | 63,723 | -0,0157 | 6,4 | 1,4596 | 1,4593 |
| 13 | 66,319 | 2 | 2 | 0 | 66,304 | 0,0157 | 9,1 | 1,4083 | 1,4086 |
| 14 | 69,854 | 1 | 0 | 9 | 69,867 | -0,0129 | 2 | 1,3454 | 1,3452 |
| 15 | 71,475 | --- not indexed --- | | | | | 1,5 | 1,3188 | |
| 16 | 73,244 | --- not indexed --- | | | | | 1,7 | 1,2913 | |
| 17 | 74,133 | --- not indexed --- | | | | | 3,7 | 1,278 | |
| 18 | 74,762 | 3 | 0 | 3 | 74,778 | -0,016 | 5,6 | 1,2688 | 1,2686 |
| 19 | 75,387 | 3 | 1 | 0 | 75,383 | 0,0041 | 7,4 | 1,2598 | 1,2599 |
| 20 | 81,957 | --- not indexed --- | | | | | 4,3 | 1,1746 | |

Average delta(2Theta)= 0,011

Maximum delta(2Theta)= 0,048 (peak 9) = 4,4 * average

Figure of Merit F(14)= 37,8 (0,011, 34)

Durbin-Watson serial correlation = 2,134 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 0,00013748

C2-5

Wavelength: 1,540598

Number of accepted peaks: 20

2Theta window: 0,040

2Theta zeropoint: -0,0522 (refineable)

Symmetry: Tetragonal I

Spacegroup: I 4/m m m (No. 123)

Initial cell parameters:

Cell_A: 3,9801

Cell_C: 12,8250

Refined cell parameters:

Cell_A: 3,9801(9)

Cell_C: 12,828(4)

Cell_Volume: 203,21(12)

Number of single indexed lines: 16

Number of unindexed lines: 4

2Theta zeropoint: -0,052(14)

Final 2Theta window: 0,0400

| N | 2Th[obs] | H | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int. | d[obs] | d[calc] |
|----|----------|---------------------|---|---|-----------|----------|------|--------|---------|
| 1 | 13,684 | --- not indexed --- | | | | | 6,9 | 6,4658 | |
| 2 | 23,381 | 1 | 0 | 1 | 23,383 | -0,0019 | 28,3 | 3,8016 | 3,8013 |
| 3 | 27,769 | 0 | 0 | 4 | 27,796 | -0,0268 | 3,3 | 3,21 | 3,207 |
| 4 | 30,647 | 1 | 0 | 3 | 30,663 | -0,0157 | 100 | 2,9148 | 2,9133 |
| 5 | 31,78 | 1 | 1 | 0 | 31,77 | 0,0103 | 83,3 | 2,8135 | 2,8144 |
| 6 | 42,302 | --- not indexed --- | | | | | 4,7 | 2,1348 | |
| 7 | 42,724 | 1 | 1 | 4 | 42,711 | 0,0136 | 9,6 | 2,1147 | 2,1153 |
| 8 | 45,566 | 2 | 0 | 0 | 45,545 | 0,0204 | 26 | 1,9892 | 1,99 |
| 9 | 47,804 | 2 | 0 | 2 | 47,817 | -0,0135 | 1,7 | 1,9012 | 1,9007 |
| 10 | 51,839 | 2 | 1 | 1 | 51,814 | 0,0257 | 6,4 | 1,7622 | 1,7631 |
| 11 | 53,876 | --- not indexed --- | | | | | 13,4 | 1,7003 | |
| 12 | 55,911 | 2 | 1 | 3 | 55,908 | 0,0032 | 36,8 | 1,6432 | 1,6433 |
| 13 | 63,846 | 2 | 0 | 6 | 63,85 | -0,004 | 5,9 | 1,4568 | 1,4567 |
| 14 | 66,388 | 2 | 2 | 0 | 66,379 | 0,0095 | 7,6 | 1,407 | 1,4072 |

| | | | | | | | | | |
|----|--------|---------------------|---|---|--------|---------|-----|--------|--------|
| 15 | 70,08 | 1 | 0 | 9 | 70,066 | 0,0143 | 2,4 | 1,3416 | 1,3419 |
| 16 | 73,442 | 2 | 2 | 4 | 73,423 | 0,0195 | 1,2 | 1,2883 | 1,2886 |
| 17 | 74,209 | 2 | 1 | 7 | 74,213 | -0,0043 | 3,3 | 1,2769 | 1,2768 |
| 18 | 74,847 | 3 | 0 | 3 | 74,878 | -0,0313 | 5,4 | 1,2676 | 1,2671 |
| 19 | 75,452 | 3 | 1 | 0 | 75,471 | -0,0191 | 6,7 | 1,2589 | 1,2586 |
| 20 | 82,095 | --- not indexed --- | | | | | 4,9 | 1,173 | |

Average delta(2Theta)= 0,015

Maximum delta(2Theta)= 0,031 (peak 18) = 2,1 * average

Figure of Merit F(16)= 32,3 (0,015, 34)

Durbin-Watson serial correlation = 1,281 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 0,00014376

C3-1

Wavelength: 1,540598

Number of accepted peaks: 23

2Theta window: 0,040

2Theta zeropoint: -0,1262 (refineable)

Symmetry: Tetragonal I

Spacegroup: I 4/m m m (No. 123)

Initial cell parameters:

Cell_A: 3,9769

Cell_C: 12,8530

Refined cell parameters:

Cell_A: 3,9796(7)

Cell_C: 12,853(3)

Cell_Volume: 203,56(8)

Number of single indexed lines: 19

Number of unindexed lines: 4

2Theta zeropoint: -0,126(10)

Final 2Theta window: 0,0400

| N | 2Th[obs] | H | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int. | d[obs] | d[calc] |
|----|----------|---------------------|---|---|-----------|----------|------|--------|---------|
| 1 | 13,737 | 0 | 0 | 2 | 13,768 | -0,0313 | 2,6 | 6,4412 | 6,4266 |
| 2 | 23,389 | 1 | 0 | 1 | 23,381 | 0,0074 | 25,8 | 3,8004 | 3,8016 |
| 3 | 27,727 | 0 | 0 | 4 | 27,74 | -0,0137 | 1,6 | 3,2149 | 3,2133 |
| 4 | 30,642 | 1 | 0 | 3 | 30,636 | 0,006 | 70,3 | 2,9153 | 2,9158 |
| 5 | 31,779 | 1 | 1 | 0 | 31,774 | 0,0059 | 100 | 2,8135 | 2,814 |
| 6 | 42,345 | --- not indexed --- | | | | | 4 | 2,1328 | |
| 7 | 42,702 | 1 | 1 | 4 | 42,676 | 0,0259 | 6,3 | 2,1158 | 2,117 |
| 8 | 45,558 | 2 | 0 | 0 | 45,551 | 0,0067 | 33,1 | 1,9895 | 1,9898 |
| 9 | 47,793 | 2 | 0 | 2 | 47,814 | -0,0212 | 1,9 | 1,9016 | 1,9008 |
| 10 | 51,824 | 2 | 1 | 1 | 51,818 | 0,0056 | 6,9 | 1,7627 | 1,7629 |
| 11 | 53,849 | --- not indexed --- | | | | | 11,2 | 1,7011 | |
| 12 | 55,112 | --- not indexed --- | | | | | 3,1 | 1,6651 | |
| 13 | 55,893 | 2 | 1 | 3 | 55,897 | -0,0031 | 35,5 | 1,6437 | 1,6436 |
| 14 | 63,81 | 2 | 0 | 6 | 63,789 | 0,0201 | 4,9 | 1,4575 | 1,4579 |
| 15 | 66,399 | 2 | 2 | 0 | 66,388 | 0,0115 | 8,7 | 1,4068 | 1,407 |
| 16 | 69,95 | 1 | 0 | 9 | 69,927 | 0,0227 | 1,5 | 1,3438 | 1,3442 |
| 17 | 71,431 | 3 | 0 | 1 | 71,432 | -0,0011 | 0,6 | 1,3195 | 1,3195 |
| 18 | 73,388 | 2 | 2 | 4 | 73,405 | -0,0167 | 0,9 | 1,2891 | 1,2889 |
| 19 | 74,145 | 2 | 1 | 7 | 74,136 | 0,0095 | 2,7 | 1,2778 | 1,2779 |
| 20 | 74,867 | 3 | 0 | 3 | 74,873 | -0,0063 | 6,4 | 1,2673 | 1,2672 |
| 21 | 75,485 | 3 | 1 | 0 | 75,482 | 0,0028 | 7,6 | 1,2584 | 1,2585 |
| 22 | 82,088 | --- not indexed --- | | | | | 4,5 | 1,1731 | |

Indizierungen

23 | 87,476 | 2 | 1 | 9 | 87,507 | -0,031 | 1,9 | 1,1142 | 1,1139

Average delta(2Theta)= 0,013

Maximum delta(2Theta)= 0,031 (peak 1) = 2,4 * average

Figure of Merit F(19)= 39,3 (0,013, 37)

Durbin-Watson serial correlation = 1,662 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 0,0001333

C3-2

Wavelength: 1,540598

Number of accepted peaks: 22

2Theta window: 0,050

2Theta zeropoint: -0,0605 (refineable)

Symmetry: Tetragonal I

Spacegroup: I 4/m m m (No. 123)

Initial cell parameters:

Cell_A: 3,9826

Cell_C: 12,8640

Refined cell parameters:

Cell_A: 3,9826(10)

Cell_C: 12,864(4)

Cell_Volume: 204,04(12)

Number of single indexed lines: 18

Number of unindexed lines: 4

2Theta zeropoint: -0,060(15)

Final 2Theta window: 0,0500

| N | 2Th[obs] | H | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int. | d[obs] | d[calc] |
|----|----------|---------------------|---|---|-----------|----------|------|--------|---------|
| 1 | 13,731 | 0 | 0 | 2 | 13,757 | -0,0252 | 2,3 | 6,4437 | 6,4319 |
| 2 | 23,375 | 1 | 0 | 1 | 23,363 | 0,0121 | 25,4 | 3,8025 | 3,8045 |
| 3 | 27,684 | 0 | 0 | 4 | 27,717 | -0,0327 | 1,8 | 3,2197 | 3,216 |
| 4 | 30,607 | 1 | 0 | 3 | 30,612 | -0,0047 | 68,8 | 2,9186 | 2,9181 |
| 5 | 31,753 | 1 | 1 | 0 | 31,749 | 0,0045 | 100 | 2,8158 | 2,8162 |
| 6 | 42,266 | --- not indexed --- | | | | | 3,9 | 2,1365 | |
| 7 | 42,684 | 1 | 1 | 4 | 42,64 | 0,0441 | 6,4 | 2,1166 | 2,1187 |
| 8 | 45,526 | 2 | 0 | 0 | 45,515 | 0,0118 | 33,6 | 1,9908 | 1,9913 |
| 9 | 47,731 | 2 | 0 | 2 | 47,775 | -0,0442 | 1,4 | 1,9039 | 1,9022 |
| 10 | 51,791 | 2 | 1 | 1 | 51,776 | 0,0148 | 7,4 | 1,7638 | 1,7643 |
| 11 | 53,776 | --- not indexed --- | | | | | 10,8 | 1,7033 | |
| 12 | 55,026 | 1 | 0 | 7 | 54,986 | 0,04 | 3,7 | 1,6675 | 1,6686 |
| 13 | 55,846 | 2 | 1 | 3 | 55,85 | -0,0034 | 34,4 | 1,6449 | 1,6448 |
| 14 | 63,726 | 2 | 0 | 6 | 63,733 | -0,007 | 4,7 | 1,4592 | 1,4591 |
| 15 | 66,336 | 2 | 2 | 0 | 66,331 | 0,0057 | 8,4 | 1,408 | 1,4081 |
| 16 | 69,877 | 1 | 0 | 9 | 69,861 | 0,0158 | 1,8 | 1,345 | 1,3453 |
| 17 | 73,339 | 2 | 2 | 4 | 73,339 | 0,0003 | 0,9 | 1,2899 | 1,2899 |
| 18 | 74,138 | --- not indexed --- | | | | | 2,5 | 1,2779 | |
| 19 | 74,812 | 3 | 0 | 3 | 74,806 | 0,0067 | 5,5 | 1,2681 | 1,2682 |
| 20 | 75,41 | 3 | 1 | 0 | 75,415 | -0,0048 | 7,6 | 1,2595 | 1,2594 |
| 21 | 81,996 | --- not indexed --- | | | | | 4,2 | 1,1742 | |
| 22 | 87,386 | 2 | 1 | 9 | 87,42 | -0,0335 | 1,8 | 1,1151 | 1,1147 |

Average delta(2Theta)= 0,017

Maximum delta(2Theta)= 0,044 (peak 9) = 2,6 * average

Figure of Merit F(18)= 28,1 (0,017, 37)

Durbin-Watson serial correlation = 1,739 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 0,00018946

C3-3

Wavelength: 1,540598
 Number of accepted peaks: 22
 2Theta window: 0,050
 2Theta zeropoint: -0,0567 (refineable)
 Symmetry: Tetragonal I
 Spacegroup: I 4/m m m (No. 123)
 Initial cell parameters:
 Cell_A: 3,9848
 Cell_C: 12,8500
 Refined cell parameters:
 Cell_A: 3,9848(9)
 Cell_C: 12,850(4)
 Cell_Volume: 204,04(11)
 Number of single indexed lines: 19
 Number of unindexed lines: 3
 2Theta zeropoint: -0,057(14)
 Final 2Theta window: 0,0500

| N | 2Th[obs] | H | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int. | d[obs] | d[calc] |
|----|----------|---------------------|---|---|-----------|----------|------|--------|---------|
| 1 | 13,745 | 0 | 0 | 2 | 13,772 | -0,0269 | 3,6 | 6,4373 | 6,4248 |
| 2 | 23,363 | 1 | 0 | 1 | 23,354 | 0,0091 | 26,5 | 3,8045 | 3,806 |
| 3 | 27,718 | 0 | 0 | 4 | 27,748 | -0,0303 | 2,2 | 3,2158 | 3,2124 |
| 4 | 30,611 | 1 | 0 | 3 | 30,619 | -0,0072 | 69,5 | 2,9181 | 2,9175 |
| 5 | 31,735 | 1 | 1 | 0 | 31,731 | 0,0044 | 100 | 2,8173 | 2,8177 |
| 6 | 42,169 | 0 | 0 | 6 | 42,162 | 0,007 | 3,4 | 2,1412 | 2,1416 |
| 7 | 42,663 | 1 | 1 | 4 | 42,648 | 0,0151 | 8,2 | 2,1176 | 2,1183 |
| 8 | 45,499 | 2 | 0 | 0 | 45,488 | 0,011 | 34,1 | 1,992 | 1,9924 |
| 9 | 47,732 | 2 | 0 | 2 | 47,755 | -0,0232 | 1,7 | 1,9039 | 1,903 |
| 10 | 51,766 | 2 | 1 | 1 | 51,747 | 0,0183 | 7,4 | 1,7646 | 1,7652 |
| 11 | 53,791 | --- not indexed --- | | | | | 10,6 | 1,7028 | |
| 12 | 55,069 | 1 | 0 | 7 | 55,035 | 0,0344 | 3,3 | 1,6663 | 1,6673 |
| 13 | 55,828 | 2 | 1 | 3 | 55,831 | -0,003 | 35,9 | 1,6454 | 1,6453 |
| 14 | 63,752 | 2 | 0 | 6 | 63,749 | 0,0032 | 5,2 | 1,4587 | 1,4587 |
| 15 | 66,295 | 2 | 2 | 0 | 66,29 | 0,0052 | 8,8 | 1,4088 | 1,4088 |
| 16 | 69,969 | 1 | 0 | 9 | 69,935 | 0,0342 | 2 | 1,3435 | 1,3441 |
| 17 | 73,293 | 2 | 2 | 4 | 73,315 | -0,0223 | 1,2 | 1,2906 | 1,2902 |
| 18 | 74,145 | --- not indexed --- | | | | | 2,8 | 1,2778 | |
| 19 | 74,779 | 3 | 0 | 3 | 74,77 | 0,0089 | 6,4 | 1,2685 | 1,2687 |
| 20 | 75,376 | 3 | 1 | 0 | 75,366 | 0,0093 | 7,7 | 1,26 | 1,2601 |
| 21 | 81,997 | --- not indexed --- | | | | | 4,4 | 1,1742 | |
| 22 | 87,423 | 2 | 1 | 9 | 87,47 | -0,0474 | 2,3 | 1,1147 | 1,1142 |

Average delta(2Theta)= 0,017
 Maximum delta(2Theta)= 0,047 (peak 22) = 2,8 * average
 Figure of Merit F(19)= 30,5 (0,017, 37)
 Durbin-Watson serial correlation = 1,949 (not significant)
 $\text{Sqrt}[\text{sum}(w * \text{delta}(q)^2) / (\text{Nobs} - \text{Nvar})] = 0,0001737$

C4-1

Wavelength: 1,540598
 Number of accepted peaks: 22
 2Theta window: 0,050
 2Theta zeropoint: -0,0556 (refineable)
 Symmetry: Tetragonal I
 Spacegroup: I 4/m m m (No. 123)
 Initial cell parameters:

Indizierungen

Cell_A: 3,9849
 Cell_C: 12,8490
 Refined cell parameters:
 Cell_A: 3,9849(9)
 Cell_C: 12,849(4)
 Cell_Volume: 204,04(11)
 Number of single indexed lines: 19
 Number of unindexed lines: 3
 2Theta zeropoint: -0,056(13)
 Final 2Theta window: 0,0500

| N | 2Th[obs] | H | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int. | d[obs] | d[calc] |
|----|----------|---------------------|---|---|-----------|----------|------|--------|---------|
| 1 | 13,745 | 0 | 0 | 2 | 13,772 | -0,0272 | 3,6 | 6,4373 | 6,4247 |
| 2 | 23,361 | 1 | 0 | 1 | 23,353 | 0,0083 | 26,5 | 3,8047 | 3,8061 |
| 3 | 27,717 | 0 | 0 | 4 | 27,749 | -0,0315 | 2,1 | 3,2159 | 3,2124 |
| 4 | 30,61 | 1 | 0 | 3 | 30,618 | -0,0081 | 69,5 | 2,9182 | 2,9175 |
| 5 | 31,734 | 1 | 1 | 0 | 31,73 | 0,0038 | 100 | 2,8174 | 2,8177 |
| 6 | 42,178 | 0 | 0 | 6 | 42,162 | 0,0158 | 3,4 | 2,1408 | 2,1416 |
| 7 | 42,664 | 1 | 1 | 4 | 42,648 | 0,0158 | 8,1 | 2,1176 | 2,1183 |
| 8 | 45,498 | 2 | 0 | 0 | 45,487 | 0,0107 | 34,1 | 1,992 | 1,9924 |
| 9 | 47,73 | 2 | 0 | 2 | 47,754 | -0,0238 | 1,7 | 1,9039 | 1,903 |
| 10 | 51,764 | 2 | 1 | 1 | 51,746 | 0,0181 | 7,4 | 1,7646 | 1,7652 |
| 11 | 53,79 | --- not indexed --- | | | | | 10,6 | 1,7029 | |
| 12 | 55,068 | 1 | 0 | 7 | 55,035 | 0,0332 | 3,3 | 1,6663 | 1,6672 |
| 13 | 55,827 | 2 | 1 | 3 | 55,83 | -0,0032 | 35,9 | 1,6454 | 1,6454 |
| 14 | 63,75 | 2 | 0 | 6 | 63,748 | 0,002 | 5,2 | 1,4587 | 1,4587 |
| 15 | 66,294 | 2 | 2 | 0 | 66,288 | 0,0052 | 8,8 | 1,4088 | 1,4089 |
| 16 | 69,964 | 1 | 0 | 9 | 69,936 | 0,0287 | 2 | 1,3436 | 1,3441 |
| 17 | 73,293 | 2 | 2 | 4 | 73,314 | -0,0204 | 1,2 | 1,2905 | 1,2902 |
| 18 | 74,148 | --- not indexed --- | | | | | 2,8 | 1,2778 | |
| 19 | 74,777 | 3 | 0 | 3 | 74,769 | 0,0084 | 6,4 | 1,2686 | 1,2687 |
| 20 | 75,374 | 3 | 1 | 0 | 75,365 | 0,0097 | 7,7 | 1,26 | 1,2601 |
| 21 | 81,984 | --- not indexed --- | | | | | 4,3 | 1,1743 | |
| 22 | 87,425 | 2 | 1 | 9 | 87,47 | -0,0455 | 2,5 | 1,1147 | 1,1142 |

Average delta(2Theta)= 0,017
 Maximum delta(2Theta)= 0,046 (peak 22) = 2,7 * average
 Figure of Merit F(19)= 30,5 (0,017, 37)
 Durbin-Watson serial correlation = 1,892 (not significant)
 $\text{Sqrt}[\text{sum}(w * \text{delta}(q)^2) / (\text{Nobs} - \text{Nvar})] = 0,00016993$

C4-2

Wavelength: 1,540598
 Number of accepted peaks: 25
 2Theta window: 0,050
 2Theta zeropoint: -0,0082 (refineable)
 Symmetry: Tetragonal I
 Spacegroup: I 4/m m m (No. 123)
 Initial cell parameters:
 Cell_A: 3,9836
 Cell_C: 12,8440
 Refined cell parameters:
 Cell_A: 3,9836(7)
 Cell_C: 12,844(3)
 Cell_Volume: 203,81(9)
 Number of single indexed lines: 20
 Number of unindexed lines: 5

2Theta zeropoint: -0,008(12)

Final 2Theta window: 0,0500

| N | 2Th[obs] | H | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int. | d[obs] | d[calc] |
|----|----------|---------------------|---|---|-----------|----------|--------|--------|---------|
| 1 | 13,774 | 0 | 0 | 2 | 13,779 | -0,0047 | 3 | 6,424 | 6,4218 |
| 2 | 23,366 | 1 | 0 | 1 | 23,361 | 0,005 | 23,1 | 3,804 | 3,8048 |
| 3 | 27,829 | --- not indexed --- | | | | | 1,1 | 3,2033 | |
| 4 | 30,617 | 1 | 0 | 3 | 30,631 | -0,0132 | 57,2 | 2,9176 | 2,9164 |
| 5 | 31,748 | 1 | 1 | 0 | 31,741 | 0,0067 | 100 | 2,8162 | 2,8168 |
| 6 | 42,055 | --- not indexed --- | | | | 1,7 | 2,1468 | | |
| 7 | 42,642 | 1 | 1 | 4 | 42,665 | -0,0227 | 7,9 | 2,1186 | 2,1175 |
| 8 | 45,518 | 2 | 0 | 0 | 45,503 | 0,0146 | 35 | 1,9912 | 1,9918 |
| 9 | 47,744 | 2 | 0 | 2 | 47,771 | -0,0272 | 1,8 | 1,9034 | 1,9024 |
| 10 | 51,772 | 2 | 1 | 1 | 51,765 | 0,0067 | 7,3 | 1,7644 | 1,7646 |
| 11 | 53,812 | --- not indexed --- | | | | | 9,2 | 1,7022 | |
| 12 | 55,105 | 1 | 0 | 7 | 55,061 | 0,0439 | 2,5 | 1,6653 | 1,6665 |
| 13 | 55,853 | 2 | 1 | 3 | 55,852 | 0,0011 | 34,2 | 1,6448 | 1,6448 |
| 14 | 63,751 | 2 | 0 | 6 | 63,776 | -0,025 | 4,6 | 1,4587 | 1,4582 |
| 15 | 66,327 | 2 | 2 | 0 | 66,313 | 0,0138 | 9,6 | 1,4081 | 1,4084 |
| 16 | 69,973 | 1 | 0 | 9 | 69,971 | 0,0019 | 1,7 | 1,3434 | 1,3435 |
| 17 | 71,352 | 3 | 0 | 1 | 71,352 | 0 | 1 | 1,3208 | 1,3208 |
| 18 | 73,351 | 2 | 2 | 4 | 73,344 | 0,0069 | 1,3 | 1,2897 | 1,2898 |
| 19 | 74,126 | 2 | 1 | 7 | 74,123 | 0,0028 | 2,4 | 1,2781 | 1,2781 |
| 20 | 74,812 | 3 | 0 | 3 | 74,799 | 0,0126 | 6,6 | 1,2681 | 1,2683 |
| 21 | 75,41 | 3 | 1 | 0 | 75,394 | 0,0162 | 8,3 | 1,2595 | 1,2597 |
| 22 | 81,705 | --- not indexed --- | | | | | 1,4 | 1,1776 | |
| 23 | 82,092 | 3 | 1 | 4 | 82,122 | -0,0305 | 3,5 | 1,1731 | 1,1727 |
| 24 | 87,506 | 2 | 1 | 9 | 87,515 | -0,0086 | 2,2 | 1,1139 | 1,1138 |
| 25 | 88,904 | --- not indexed --- | | | | | 1,2 | 1,0999 | |

Average delta(2Theta)= 0,013

Maximum delta(2Theta)= 0,044 (peak 12) = 3,3 * average

Figure of Merit F(20)= 38,8 (0,013, 39)

Durbin-Watson serial correlation = 2,267 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 0,00014256

C4-3

Wavelength: 1,540598

Number of accepted peaks: 20

2Theta window: 0,050

2Theta zeropoint: -0,0275 (refineable)

Symmetry: Tetragonal I

Spacegroup: I 4/m m m (No. 123)

Initial cell parameters:

Cell_A: 3,9816

Cell_C: 12,8310

Refined cell parameters:

Cell_A: 3,9816(10)

Cell_C: 12,831(5)

Cell_Volume: 203,40(14)

Number of single indexed lines: 15

Number of unindexed lines: 5

2Theta zeropoint: -0,028(16)

Final 2Theta window: 0,0500

Indizierungen

| N | 2Th[obs] | H | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int. | d[obs] | d[calc] |
|----|----------|---------------------|---|---|-----------|----------|--------|--------|---------|
| 1 | 13,764 | 0 | 0 | 2 | 13,792 | -0,028 | 4,3 | 6,4284 | 6,4154 |
| 2 | 23,385 | 1 | 0 | 1 | 23,374 | 0,0107 | 25,7 | 3,801 | 3,8027 |
| 3 | 27,679 | --- not indexed --- | | | | | 2,2 | 3,2203 | |
| 4 | 30,656 | 1 | 0 | 3 | 30,654 | 0,0022 | 71,9 | 2,914 | 2,9142 |
| 5 | 31,763 | 1 | 1 | 0 | 31,758 | 0,0059 | 100 | 2,8149 | 2,8154 |
| 6 | 42,16 | --- not indexed --- | | | | 3,8 | 2,1417 | | |
| 7 | 42,7 | 1 | 1 | 4 | 42,697 | 0,0031 | 9,5 | 2,1158 | 2,116 |
| 8 | 45,532 | 2 | 0 | 0 | 45,528 | 0,0044 | 35,3 | 1,9906 | 1,9908 |
| 9 | 51,789 | 2 | 1 | 1 | 51,793 | -0,0042 | 7,1 | 1,7638 | 1,7637 |
| 10 | 53,89 | --- not indexed --- | | | | | 11,8 | 1,6999 | |
| 11 | 55,147 | 1 | 0 | 7 | 55,115 | 0,0318 | 4,3 | 1,6641 | 1,665 |
| 12 | 55,881 | 2 | 1 | 3 | 55,887 | -0,0054 | 38 | 1,644 | 1,6438 |
| 13 | 63,844 | 2 | 0 | 6 | 63,828 | 0,0159 | 5,1 | 1,4568 | 1,4571 |
| 14 | 66,342 | 2 | 2 | 0 | 66,351 | -0,0094 | 10,4 | 1,4079 | 1,4077 |
| 15 | 70,014 | 1 | 0 | 9 | 70,046 | -0,032 | 1,9 | 1,3427 | 1,3422 |
| 16 | 73,434 | 2 | 2 | 4 | 73,394 | 0,0402 | 1,6 | 1,2884 | 1,289 |
| 17 | 74,267 | --- not indexed --- | | | | | 3,3 | 1,276 | |
| 18 | 74,841 | 3 | 0 | 3 | 74,847 | -0,0058 | 6,5 | 1,2676 | 1,2676 |
| 19 | 75,41 | 3 | 1 | 0 | 75,439 | -0,0293 | 8,8 | 1,2595 | 1,2591 |
| 20 | 82,065 | --- not indexed --- | | | | | 4,9 | 1,1734 | |

Average delta(2Theta)= 0,015

Maximum delta(2Theta)= 0,040 (peak 16) = 2,6 * average

Figure of Merit F(15)= 29,0 (0,015, 34)

Durbin-Watson serial correlation = 2,437 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 0,00017025

C5-1

Wavelength: 1,540598

Number of accepted peaks: 22

2Theta window: 0,030

2Theta zeropoint: -0,0162 (refineable)

Symmetry: Tetragonal I

Spacegroup: I 4/m m m (No. 123)

Initial cell parameters:

Cell_A: 3,9854

Cell_C: 12,8518

Refined cell parameters:

Cell_A: 3,9854(5)

Cell_C: 12,8518(21)

Cell_Volume: 204,13(14)

Number of single indexed lines: 18

Number of unindexed lines: 4

2Theta zeropoint: -0,016(8)

Final 2Theta window: 0,0300

| N | 2Th[obs] | H | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int. | d[obs] | d[calc] |
|---|----------|---------------------|---|---|-----------|----------|------|--------|---------|
| 1 | 13,762 | 0 | 0 | 2 | 13,77 | -0,0072 | 5,2 | 6,4293 | 6,4259 |
| 2 | 23,351 | 1 | 0 | 1 | 23,35 | 0,0013 | 30,1 | 3,8064 | 3,8066 |
| 3 | 27,751 | 0 | 0 | 4 | 27,743 | 0,0078 | 2,7 | 3,2121 | 3,213 |
| 4 | 30,603 | 1 | 0 | 3 | 30,613 | -0,0109 | 93,9 | 2,919 | 2,918 |
| 5 | 31,73 | 1 | 1 | 0 | 31,726 | 0,0041 | 100 | 2,8178 | 2,8181 |
| 6 | 42,355 | --- not indexed --- | | | | | 5,4 | 2,1322 | |
| 7 | 42,628 | 1 | 1 | 4 | 42,641 | -0,0128 | 7,5 | 2,1192 | 2,1186 |

| | | | | | | | | | |
|----|--------|---------------------|---|---|--------|---------|------|--------|--------|
| 8 | 45,488 | 2 | 0 | 0 | 45,481 | 0,0069 | 34,1 | 1,9924 | 1,9927 |
| 9 | 47,734 | 2 | 0 | 2 | 47,747 | -0,0126 | 1,9 | 1,9038 | 1,9033 |
| 10 | 51,747 | 2 | 1 | 1 | 51,739 | 0,008 | 7,7 | 1,7652 | 1,7654 |
| 11 | 53,771 | --- not indexed --- | | | | | 13,6 | 1,7034 | |
| 12 | 55,035 | 1 | 0 | 7 | 55,024 | 0,0106 | 3,5 | 1,6672 | 1,6675 |
| 13 | 55,818 | 2 | 1 | 3 | 55,822 | -0,0035 | 40,1 | 1,6457 | 1,6456 |
| 14 | 63,732 | 2 | 0 | 6 | 63,737 | -0,0055 | 6,1 | 1,4591 | 1,459 |
| 15 | 66,29 | 2 | 2 | 0 | 66,278 | 0,0116 | 8,8 | 1,4088 | 1,4091 |
| 16 | 69,943 | 1 | 0 | 9 | 69,921 | 0,0212 | 2,4 | 1,3439 | 1,3443 |
| 17 | 73,286 | 2 | 2 | 4 | 73,301 | -0,0149 | 1,4 | 1,2906 | 1,2904 |
| 18 | 74,167 | --- not indexed --- | | | | | 3,5 | 1,2775 | |
| 19 | 74,777 | 3 | 0 | 3 | 74,757 | 0,0199 | 5,6 | 1,2686 | 1,2689 |
| 20 | 75,35 | 3 | 1 | 0 | 75,353 | -0,0025 | 7,2 | 1,2603 | 1,2603 |
| 21 | 81,957 | --- not indexed --- | | | | | 4,7 | 1,1746 | |
| 22 | 87,43 | 2 | 1 | 9 | 87,452 | -0,0215 | 2,2 | 1,1146 | 1,1144 |

Average $\Delta(2\theta) = 0,010$

Maximum $\Delta(2\theta) = 0,021$ (peak 22) = $2,1 \cdot \text{average}$

Figure of Merit $F(18) = 47,9$ (0,010, 37)

Durbin-Watson serial correlation = 2,330 (not significant)

$\text{Sqrt}[\text{sum}(w \cdot \Delta(q)^2) / (\text{Nobs} - \text{Nvar})] = 9,8536\text{e-}005$

C5-2

Wavelength: 1,540598

Number of accepted peaks: 20

2θ window: 0,040

2θ zeropoint: -0,0090 (refineable)

Symmetry: Tetragonal I

Spacegroup: I 4/m m m (No. 123)

Initial cell parameters:

Cell_A: 3,9820

Cell_C: 12,8530

Refined cell parameters:

Cell_A: 3,9820(14)

Cell_C: 12,853(6)

Cell_Volume: 203,80(19)

Number of single indexed lines: 13

Number of unindexed lines: 7

2θ zeropoint: -0,009(21)

Final 2θ window: 0,0400

| N | $2\theta[\text{obs}]$ | H | K | L | $2\theta[\text{calc}]$ | obs-calc | Int. | d[obs] | d[calc] |
|----|-----------------------|---------------------|---|---|------------------------|----------|------|--------|---------|
| 1 | 13,673 | --- not indexed --- | | | | | 2,4 | 6,4712 | |
| 2 | 23,389 | 1 | 0 | 1 | 23,368 | 0,0213 | 23,5 | 3,8003 | 3,8037 |
| 3 | 27,712 | 0 | 0 | 4 | 27,741 | -0,0294 | 1,5 | 3,2165 | 3,2132 |
| 4 | 30,606 | 1 | 0 | 3 | 30,627 | -0,0211 | 56,6 | 2,9187 | 2,9167 |
| 5 | 31,764 | 1 | 1 | 0 | 31,754 | 0,01 | 100 | 2,8149 | 2,8157 |
| 6 | 42,542 | --- not indexed --- | | | | | 7,5 | 2,1233 | |
| 7 | 45,544 | 2 | 0 | 0 | 45,522 | 0,0219 | 32,6 | 1,9901 | 1,991 |
| 8 | 47,763 | 2 | 0 | 2 | 47,786 | -0,0227 | 1,6 | 1,9027 | 1,9018 |
| 9 | 51,812 | 2 | 1 | 1 | 51,785 | 0,0265 | 6,9 | 1,7631 | 1,764 |
| 10 | 53,819 | --- not indexed --- | | | | | 9,1 | 1,702 | |
| 11 | 54,939 | --- not indexed --- | | | | | 2 | 1,6699 | |
| 12 | 55,866 | 2 | 1 | 3 | 55,865 | 0,0005 | 29,4 | 1,6444 | 1,6444 |
| 13 | 63,742 | 2 | 0 | 6 | 63,767 | -0,0254 | 3,8 | 1,4589 | 1,4584 |

Indizierungen

| | | | | | | | | | |
|----|--------|---------------------|---|---|--------|---------|-----|--------|--------|
| 14 | 66,366 | 2 | 2 | 0 | 66,342 | 0,0237 | 8,1 | 1,4074 | 1,4079 |
| 15 | 69,956 | 1 | 0 | 9 | 69,924 | 0,0317 | 1,4 | 1,3437 | 1,3443 |
| 16 | 73,463 | --- not indexed --- | | | | | 0,6 | 1,288 | |
| 17 | 74,218 | --- not indexed --- | | | | | 2,3 | 1,2767 | |
| 18 | 74,793 | 3 | 0 | 3 | 74,824 | -0,0318 | 4,5 | 1,2683 | 1,2679 |
| 19 | 75,423 | 3 | 1 | 0 | 75,428 | -0,0052 | 7,1 | 1,2593 | 1,2592 |
| 20 | 82,031 | --- not indexed --- | | | | | 3,7 | 1,1738 | |

Average delta(2Theta)= 0,021

Maximum delta(2Theta)= 0,032 (peak 18) = 1,5 * average

Figure of Merit F(13)= 18,3 (0,021, 34)

Durbin-Watson serial correlation = 2,531 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 0,00020235

C5-3

Wavelength: 1,540598

Number of accepted peaks: 23

2Theta window: 0,030

2Theta zeropoint: -0,0072 (refineable)

Symmetry: Tetragonal I

Spacegroup: I 4/m m m (No. 123)

Initial cell parameters:

Cell_A: 3,9826

Cell_C: 12,8456

Refined cell parameters:

Cell_A: 3,9826(5)

Cell_C: 12,8456(18)

Cell_Volume: 203,75(6)

Number of single indexed lines: 20

Number of unindexed lines: 3

2Theta zeropoint: -0,007(7)

Final 2Theta window: 0,0300

| N | 2Th[obs] | H | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int. | d[obs] | d[calc] |
|----|----------|---------------------|---|---|-----------|----------|------|--------|---------|
| 1 | 13,696 | --- not indexed --- | | | | | 3,5 | 6,4603 | |
| 2 | 23,367 | 1 | 0 | 1 | 23,366 | 0,001 | 26,9 | 3,8039 | 3,804 |
| 3 | 27,753 | 0 | 0 | 4 | 27,757 | -0,0043 | 1,8 | 3,2119 | 3,2114 |
| 4 | 30,617 | 1 | 0 | 3 | 30,632 | -0,0151 | 66,8 | 2,9176 | 2,9162 |
| 5 | 31,748 | 1 | 1 | 0 | 31,749 | -0,0003 | 100 | 2,8162 | 2,8162 |
| 6 | 42,18 | 0 | 0 | 6 | 42,175 | 0,005 | 2,8 | 2,1407 | 2,1409 |
| 7 | 42,663 | 1 | 1 | 4 | 42,668 | -0,0049 | 7,2 | 2,1176 | 2,1174 |
| 8 | 45,521 | 2 | 0 | 0 | 45,514 | 0,0067 | 31,9 | 1,991 | 1,9913 |
| 9 | 47,77 | 2 | 0 | 2 | 47,781 | -0,0109 | 1,6 | 1,9024 | 1,902 |
| 10 | 51,784 | 2 | 1 | 1 | 51,777 | 0,0067 | 7,3 | 1,764 | 1,7642 |
| 11 | 53,802 | --- not indexed --- | | | | | 9,9 | 1,7025 | |
| 12 | 55,063 | 1 | 0 | 7 | 55,056 | 0,0076 | 2,9 | 1,6665 | 1,6667 |
| 13 | 55,864 | 2 | 1 | 3 | 55,862 | 0,0014 | 32,7 | 1,6445 | 1,6445 |
| 14 | 63,775 | 2 | 0 | 6 | 63,78 | -0,0051 | 4,4 | 1,4582 | 1,4581 |
| 15 | 66,341 | 2 | 2 | 0 | 66,331 | 0,01 | 8,9 | 1,4079 | 1,4081 |
| 16 | 69,982 | 1 | 0 | 9 | 69,962 | 0,0199 | 1,6 | 1,3433 | 1,3436 |
| 17 | 71,362 | 3 | 0 | 1 | 71,37 | -0,0086 | 0,9 | 1,3207 | 1,3205 |
| 18 | 73,356 | 2 | 2 | 4 | 73,358 | -0,0023 | 1 | 1,2896 | 1,2896 |
| 19 | 74,138 | 2 | 1 | 7 | 74,127 | 0,011 | 2,5 | 1,2779 | 1,2781 |
| 20 | 74,81 | 3 | 0 | 3 | 74,816 | -0,006 | 5,6 | 1,2681 | 1,268 |
| 21 | 75,429 | 3 | 1 | 0 | 75,415 | 0,0143 | 7,2 | 1,2592 | 1,2594 |

| | | | | | | | | | |
|----|--------|---------------------|---|---|--------|---------|-----|--------|--------|
| 22 | 82,039 | --- not indexed --- | | | | | 3,9 | 1,1737 | |
| 23 | 87,488 | 2 | 1 | 9 | 87,514 | -0,0262 | 1,7 | 1,1141 | 1,1138 |

Average delta(2Theta)= 0,008

Maximum delta(2Theta)= 0,026 (peak 23) = 3,1 * average

Figure of Merit F(20)= 64,6 (0,008, 37)

Durbin-Watson serial correlation = 2,278 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 8,6494e-005

C6-1

Wavelength: 1,540598

Number of accepted peaks: 24

2Theta window: 0,040

2Theta zeropoint: -0,0174 (refineable)

Symmetry: Tetragonal I

Spacegroup: I 4/m m m (No. 123)

Initial cell parameters:

Cell_A: 3,9790

Cell_C: 12,8260

Refined cell parameters:

Cell_A: 3,9790(6)

Cell_C: 12,826(3)

Cell_Volume: 203,07(7)

Number of single indexed lines: 22

Number of unindexed lines: 2

2Theta zeropoint: -0,017(9)

Final 2Theta window: 0,0400

| N | 2Th[obs] | H | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int. | d[obs] | d[calc] |
|----|----------|---------------------|---|---|-----------|----------|------|--------|---------|
| 1 | 13,767 | 0 | 0 | 2 | 13,797 | -0,0302 | 4,3 | 6,4272 | 6,4132 |
| 2 | 23,382 | 1 | 0 | 1 | 23,389 | -0,0065 | 30 | 3,8014 | 3,8003 |
| 3 | 27,824 | 0 | 0 | 4 | 27,8 | 0,0247 | 2,3 | 3,2038 | 3,2066 |
| 4 | 30,66 | 1 | 0 | 3 | 30,669 | -0,0092 | 75,9 | 2,9136 | 2,9128 |
| 5 | 31,783 | 1 | 1 | 0 | 31,778 | 0,0043 | 100 | 2,8132 | 2,8136 |
| 6 | 42,211 | 0 | 0 | 6 | 42,242 | -0,0305 | 3,3 | 2,1392 | 2,1377 |
| 7 | 42,729 | 1 | 1 | 4 | 42,72 | 0,0086 | 8,7 | 2,1145 | 2,1149 |
| 8 | 45,57 | 2 | 0 | 0 | 45,558 | 0,012 | 33,4 | 1,989 | 1,9895 |
| 9 | 47,826 | 2 | 0 | 2 | 47,83 | -0,0046 | 1,8 | 1,9003 | 1,9002 |
| 10 | 51,843 | 2 | 1 | 1 | 51,829 | 0,0139 | 7,2 | 1,7621 | 1,7626 |
| 11 | 53,885 | --- not indexed --- | | | | | 10,7 | 1,7001 | |
| 12 | 55,167 | 1 | 0 | 7 | 55,139 | 0,0278 | 2,9 | 1,6636 | 1,6643 |
| 13 | 55,928 | 2 | 1 | 3 | 55,923 | 0,0047 | 37,2 | 1,6427 | 1,6429 |
| 14 | 63,878 | 2 | 0 | 6 | 63,864 | 0,0134 | 5,5 | 1,4561 | 1,4564 |
| 15 | 66,409 | 2 | 2 | 0 | 66,399 | 0,0102 | 8,9 | 1,4066 | 1,4068 |
| 16 | 70,097 | 1 | 0 | 9 | 70,077 | 0,0197 | 1,9 | 1,3414 | 1,3417 |
| 17 | 71,439 | 3 | 0 | 1 | 71,446 | -0,0068 | 0,9 | 1,3194 | 1,3193 |
| 18 | 73,43 | 2 | 2 | 4 | 73,444 | -0,014 | 1,4 | 1,2885 | 1,2883 |
| 19 | 74,213 | 2 | 1 | 7 | 74,23 | -0,0172 | 2,9 | 1,2768 | 1,2766 |
| 20 | 74,899 | 3 | 0 | 3 | 74,901 | -0,0025 | 6,9 | 1,2668 | 1,2668 |
| 21 | 75,494 | 3 | 1 | 0 | 75,496 | -0,0012 | 7,4 | 1,2583 | 1,2583 |
| 22 | 82,125 | --- not indexed --- | | | | | 4,3 | 1,1727 | |
| 23 | 87,635 | 2 | 1 | 9 | 87,654 | -0,0188 | 2,5 | 1,1126 | 1,1124 |
| 24 | 88,949 | 3 | 2 | 1 | 88,947 | 0,0023 | 1,1 | 1,0995 | 1,0995 |

Average delta(2Theta)= 0,013

Maximum delta(2Theta)= 0,031 (peak 6) = 2,4 * average

Figure of Merit $F(22) = 43,8$ (0,013, 39)
 Durbin-Watson serial correlation = 1,545 (not significant)
 $\text{Sqrt}[\text{sum}(w * \delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 0,00012739$

C6-2

Wavelength: 1,540598
 Number of accepted peaks: 23
 2Theta window: 0,030
 2Theta zeropoint: -0,0304 (refineable)
 Symmetry: Tetragonal I
 Spacegroup: I 4/m m m (No. 123)
 Initial cell parameters:
 Cell_A: 3,9854
 Cell_C: 12,8415
 Refined cell parameters:
 Cell_A: 3,9854(3)
 Cell_C: 12,8415(12)
 Cell_Volume: 203,97(4)
 Number of single indexed lines: 19
 Number of unindexed lines: 4
 2Theta zeropoint: -0,030(5)
 Final 2Theta window: 0,0300

| N | 2Th[obs] | H | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int. | d[obs] | d[calc] |
|----|----------|---------------------|---|---|-----------|----------|------|--------|---------|
| 1 | 13,773 | 0 | 0 | 2 | 13,781 | -0,008 | 5,8 | 6,4245 | 6,4207 |
| 2 | 23,353 | 1 | 0 | 1 | 23,352 | 0,0018 | 31 | 3,806 | 3,8063 |
| 3 | 27,766 | 0 | 0 | 4 | 27,766 | 0,0001 | 1,8 | 3,2104 | 3,2104 |
| 4 | 30,616 | 1 | 0 | 3 | 30,625 | -0,0096 | 81,8 | 2,9178 | 2,9169 |
| 5 | 31,731 | 1 | 1 | 0 | 31,726 | 0,0054 | 100 | 2,8177 | 2,8181 |
| 6 | 42,255 | --- not indexed --- | | | | | 4 | 2,1371 | |
| 7 | 42,665 | 1 | 1 | 4 | 42,656 | 0,0084 | 8,3 | 2,1175 | 2,1179 |
| 8 | 45,487 | 2 | 0 | 0 | 45,481 | 0,0057 | 34 | 1,9925 | 1,9927 |
| 9 | 47,745 | 2 | 0 | 2 | 47,751 | -0,0051 | 1,8 | 1,9034 | 1,9032 |
| 10 | 51,742 | 2 | 1 | 1 | 51,74 | 0,0022 | 7,7 | 1,7653 | 1,7654 |
| 11 | 53,791 | --- not indexed --- | | | | | 11,9 | 1,7028 | |
| 12 | 55,06 | 1 | 0 | 7 | 55,064 | -0,0038 | 3,2 | 1,6665 | 1,6664 |
| 13 | 55,828 | 2 | 1 | 3 | 55,829 | -0,001 | 38 | 1,6454 | 1,6454 |
| 14 | 63,76 | 2 | 0 | 6 | 63,764 | -0,004 | 5,4 | 1,4585 | 1,4584 |
| 15 | 66,282 | 2 | 2 | 0 | 66,279 | 0,0038 | 8,5 | 1,409 | 1,4091 |
| 16 | 70,00 | 1 | 0 | 9 | 69,978 | 0,0211 | 2 | 1,343 | 1,3433 |
| 17 | 73,308 | 2 | 2 | 4 | 73,313 | -0,0049 | 1,3 | 1,2903 | 1,2903 |
| 18 | 74,105 | 2 | 1 | 7 | 74,109 | -0,004 | 2,8 | 1,2784 | 1,2783 |
| 19 | 74,763 | 3 | 0 | 3 | 74,763 | 0,0001 | 6,8 | 1,2688 | 1,2688 |
| 20 | 75,358 | 3 | 1 | 0 | 75,353 | 0,0046 | 7,6 | 1,2602 | 1,2603 |
| 21 | 81,96 | --- not indexed --- | | | | | 4,3 | 1,1746 | |
| 22 | 87,493 | 2 | 1 | 9 | 87,506 | -0,0124 | 2,5 | 1,114 | 1,1139 |
| 23 | 89,99 | --- not indexed --- | | | | | 1,4 | 1,0895 | |

Average $\delta(2\theta) = 0,006$
 Maximum $\delta(2\theta) = 0,021$ (peak 16) = $3,8 * \text{average}$
 Figure of Merit $F(19) = 87,3$ (0,013, 39)
 Durbin-Watson serial correlation = 1,978 (not significant)
 $\text{Sqrt}[\text{sum}(w * \delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 6,0979e-005$

C6-3

Wavelength: 1,540598

Number of accepted peaks: 22
 2Theta window: 0,050
 2Theta zeropoint: -0,0424 (refineable)
 Symmetry: Tetragonal I
 Spacegroup: I 4/m m m (No. 123)
 Initial cell parameters:
 Cell_A: 3,9867
 Cell_C: 12,8410
 Refined cell parameters:
 Cell_A: 3,9867(7)
 Cell_C: 12,841(3)
 Cell_Volume: 204,10(9)
 Number of single indexed lines: 20
 Number of unindexed lines: 2
 2Theta zeropoint: -0,042(11)
 Final 2Theta window: 0,0500

| N | 2Th[obs] | H | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int. | d[obs] | d[calc] |
|----|----------|---------------------|---|---|-----------|----------|------|--------|---------|
| 1 | 13,736 | 0 | 0 | 2 | 13,781 | -0,0447 | 4,5 | 6,4415 | 6,4207 |
| 2 | 23,346 | 1 | 0 | 1 | 23,345 | 0,0016 | 29,4 | 3,8072 | 3,8075 |
| 3 | 27,795 | 0 | 0 | 4 | 27,766 | 0,029 | 2 | 3,2071 | 3,2104 |
| 4 | 30,612 | 1 | 0 | 3 | 30,62 | -0,0079 | 84,2 | 2,9181 | 2,9174 |
| 5 | 31,718 | 1 | 1 | 0 | 31,715 | 0,0031 | 100 | 2,8188 | 2,819 |
| 6 | 42,186 | 0 | 0 | 6 | 42,19 | -0,0041 | 3,7 | 2,1404 | 2,1402 |
| 7 | 42,648 | 1 | 1 | 4 | 42,648 | -0,0005 | 9 | 2,1183 | 2,1183 |
| 8 | 45,468 | 2 | 0 | 0 | 45,465 | 0,0025 | 34,3 | 1,9933 | 1,9934 |
| 9 | 47,745 | 2 | 0 | 2 | 47,736 | 0,009 | 1,8 | 1,9034 | 1,9037 |
| 10 | 51,725 | 2 | 1 | 1 | 51,722 | 0,0034 | 6,9 | 1,7659 | 1,766 |
| 11 | 53,784 | --- not indexed --- | | | | | 12,1 | 1,703 | |
| 12 | 55,077 | 1 | 0 | 7 | 55,061 | 0,0165 | 3,7 | 1,6661 | 1,6665 |
| 13 | 55,811 | 2 | 1 | 3 | 55,812 | -0,0012 | 38,5 | 1,6459 | 1,6459 |
| 14 | 63,743 | 2 | 0 | 6 | 63,752 | -0,008 | 5,7 | 1,4588 | 1,4587 |
| 15 | 66,264 | 2 | 2 | 0 | 66,254 | 0,01 | 8,7 | 1,4093 | 1,4095 |
| 16 | 70,007 | 1 | 0 | 9 | 69,976 | 0,031 | 2,3 | 1,3429 | 1,3434 |
| 17 | 73,301 | 2 | 2 | 4 | 73,29 | 0,0114 | 1,3 | 1,2904 | 1,2906 |
| 18 | 74,083 | 2 | 1 | 7 | 74,095 | -0,0123 | 3,1 | 1,2787 | 1,2786 |
| 19 | 74,727 | 3 | 0 | 3 | 74,737 | -0,0098 | 6,8 | 1,2693 | 1,2692 |
| 20 | 75,329 | 3 | 1 | 0 | 75,324 | 0,0046 | 7,4 | 1,2606 | 1,2607 |
| 21 | 81,935 | --- not indexed --- | | | | | 4,1 | 1,1749 | |
| 22 | 87,459 | 2 | 1 | 9 | 87,492 | -0,0336 | 2,8 | 1,1144 | 1,114 |

Average delta(2Theta)= 0,012
 Maximum delta(2Theta)= 0,045 (peak 1) = 3,7 * average
 Figure of Merit F(20)= 44,3 (0,012, 37)
 Durbin-Watson serial correlation = 1,390 (not significant)
 $\text{Sqrt}[\text{sum}(w * \text{delta}(q)^2) / (\text{Nobs} - \text{Nvar})] = 0,00014196$

8.2.5 Partikel der Präzipitationsmethode mit reduzierter Edukt-Konzentration

D1-1

Wavelength: 1,540598
 Number of accepted peaks: 24
 2Theta window: 0,040
 2Theta zeropoint: -0,0225 (refineable)
 Symmetry: Tetragonal I
 Spacegroup: I 4/m m m (No. 123)
 Initial cell parameters:

Indizierungen

Cell_A: 3,9869
 Cell_C: 12,8093
 Refined cell parameters:
 Cell_A: 3,9869(5)
 Cell_C: 12,8093(22)
 Cell_Volume: 203,61(6)
 Number of single indexed lines: 24
 Number of unindexed lines: 0
 2Theta zeropoint: -0,023(8)
 Final 2Theta window: 0,0400

| N | 2Th[obs] | H | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int. | d[obs] | d[calc] |
|----|----------|---|---|---|-----------|----------|------|--------|---------|
| 1 | 13,783 | 0 | 0 | 2 | 13,816 | -0,0331 | 5,9 | 6,4199 | 6,4046 |
| 2 | 23,341 | 1 | 0 | 1 | 23,349 | -0,0075 | 19 | 3,808 | 3,8068 |
| 3 | 27,834 | 0 | 0 | 4 | 27,837 | -0,0036 | 3,7 | 3,2027 | 3,2023 |
| 4 | 30,646 | 1 | 0 | 3 | 30,656 | -0,0094 | 100 | 2,9149 | 2,914 |
| 5 | 31,716 | 1 | 1 | 0 | 31,714 | 0,0024 | 50,5 | 2,8189 | 2,8192 |
| 6 | 42,314 | 0 | 0 | 6 | 42,301 | 0,0137 | 6 | 2,1342 | 2,1349 |
| 7 | 42,703 | 1 | 1 | 4 | 42,696 | 0,0065 | 11,4 | 2,1157 | 2,116 |
| 8 | 45,474 | 2 | 0 | 0 | 45,463 | 0,0106 | 18,3 | 1,993 | 1,9934 |
| 9 | 47,746 | 2 | 0 | 2 | 47,745 | 0,0013 | 1,4 | 1,9033 | 1,9034 |
| 10 | 51,735 | 2 | 1 | 1 | 51,722 | 0,0125 | 4,5 | 1,7656 | 1,766 |
| 11 | 53,828 | 1 | 1 | 6 | 53,821 | 0,0066 | 16,6 | 1,7017 | 1,7019 |
| 12 | 54,167 | 2 | 0 | 4 | 54,152 | 0,0152 | 2,8 | 1,6919 | 1,6923 |
| 13 | 55,195 | 1 | 0 | 7 | 55,184 | 0,011 | 4,1 | 1,6628 | 1,6631 |
| 14 | 55,842 | 2 | 1 | 3 | 55,833 | 0,0096 | 33,5 | 1,645 | 1,6453 |
| 15 | 63,833 | 2 | 0 | 6 | 63,833 | -0,0003 | 6,9 | 1,457 | 1,457 |
| 16 | 66,265 | 2 | 2 | 0 | 66,251 | 0,0142 | 5,3 | 1,4093 | 1,4096 |
| 17 | 70,157 | 1 | 0 | 9 | 70,154 | 0,0032 | 3,3 | 1,3404 | 1,3404 |
| 18 | 71,286 | 3 | 0 | 1 | 71,286 | -0,0002 | 0,6 | 1,3219 | 1,3219 |
| 19 | 73,33 | 2 | 2 | 4 | 73,321 | 0,0085 | 1,1 | 1,29 | 1,2901 |
| 20 | 74,179 | 2 | 1 | 7 | 74,199 | -0,0192 | 3,2 | 1,2773 | 1,277 |
| 21 | 74,748 | 3 | 0 | 3 | 74,753 | -0,0051 | 4,6 | 1,269 | 1,2689 |
| 22 | 75,317 | 3 | 1 | 0 | 75,32 | -0,0031 | 4,4 | 1,2608 | 1,2608 |
| 23 | 81,805 | 2 | 2 | 6 | 81,816 | -0,0111 | 2,5 | 1,1764 | 1,1763 |
| 24 | 82,063 | 3 | 1 | 4 | 82,086 | -0,0223 | 2 | 1,1734 | 1,1731 |

Average delta(2Theta)= 0,010
 Maximum delta(2Theta)= 0,033 (peak 1) = 3,4 * average
 Figure of Merit F(24)= 73,5 (0,010, 34)
 Durbin-Watson serial correlation = 1,385 (not significant)
 $\text{Sqrt}[\text{sum}(w * \text{delta}(q)^2) / (\text{Nobs} - \text{Nvar})] = 9,8198\text{e-}005$

D2-1

Wavelength: 1,540598
 Number of accepted peaks: 18
 2Theta window: 0,070
 2Theta zeropoint: -0,0138 (refineable)
 Symmetry: Tetragonal I
 Spacegroup: I 4/m m m (No. 123)
 Initial cell parameters:
 Cell_A: 3,9940
 Cell_C: 12,9838
 Refined cell parameters:
 Cell_A: 3,994(3)
 Cell_C: 12,838(9)

Cell_Volume: 204,8(4)
 Number of single indexed lines: 11
 Number of unindexed lines: 7
 2Theta zeropoint: -0,01(4)
 Final 2Theta window: 0,0700

| N | 2Th[obs] | H | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int. | d[obs] | d[calc] |
|----|----------|---------------------|---|----|-----------|----------|------|--------|---------|
| 1 | 13,569 | --- not indexed --- | | | | | 4,2 | 6,5207 | |
| 2 | 23,287 | 1 | 0 | 1 | 23,308 | -0,021 | 32,2 | 3,8167 | 3,8133 |
| 3 | 30,531 | 1 | 0 | 3 | 30,594 | -0,0631 | 76,2 | 2,9256 | 2,9197 |
| 4 | 31,678 | 1 | 1 | 0 | 31,66 | 0,0179 | 100 | 2,8223 | 2,8239 |
| 5 | 42,18 | 0 | 0 | 6 | 42,2 | -0,0206 | 4,3 | 2,1407 | 2,1397 |
| 6 | 42,638 | 1 | 1 | 4 | 42,61 | 0,0279 | 7,8 | 2,1188 | 2,1201 |
| 7 | 45,437 | 2 | 0 | 0 | 45,383 | 0,0535 | 29 | 1,9946 | 1,9968 |
| 8 | 51,702 | --- not indexed --- | | | | | 6,4 | 1,7666 | |
| 9 | 53,729 | 1 | 1 | 6 | 53,702 | 0,0273 | 10,3 | 1,7046 | 1,7054 |
| 10 | 54,895 | | | | | | 2,3 | 1,6712 | |
| 11 | 55,777 | 2 | 1 | 3 | 55,726 | 0,0515 | 37,3 | 1,6468 | 1,6482 |
| 12 | 63,623 | --- not indexed --- | | | | | 4,6 | 1,4613 | |
| 13 | 66,262 | --- not indexed --- | | | | | 7,4 | 1,4094 | |
| 14 | 73,351 | --- not indexed --- | | | | | 1,7 | 1,2897 | |
| 15 | 73,77 | 0 | 0 | 10 | 73,739 | 0,0311 | 2,8 | 1,2834 | 1,2838 |
| 16 | 74,671 | 3 | 0 | 3 | 74,602 | 0,0687 | 5,8 | 1,2701 | 1,2711 |
| 17 | 75,364 | --- not indexed --- | | | | | 5,8 | 1,2601 | |
| 18 | 81,878 | 3 | 1 | 4 | 81,911 | -0,033 | 3 | 1,1756 | 1,1752 |

Average delta(2Theta)= 0,038
 Maximum delta(2Theta)= 0,069 (peak 16) = 1,8 * average
 Figure of Merit F(11)= 8,3 (0,038, 35)
 Durbin-Watson serial correlation = 1,370 (not significant)
 $\text{Sqrt}[\text{sum}(w * \text{delta}(q)^2) / (\text{Nobs} - \text{Nvar})] = 0,00033193$

D3-1

Wavelength: 1,540598
 Number of accepted peaks: 15
 2Theta window: 0,050
 2Theta zeropoint: -0,0114 (refineable)
 Symmetry: Tetragonal I
 Spacegroup: I 4/m m m (No. 123)
 Initial cell parameters:
 Cell_A: 3,9622
 Cell_C: 12,9670
 Refined cell parameters:
 Cell_A: 3,9622(18)
 Cell_C: 12,967(15)
 Cell_Volume: 203,6(3)
 Number of single indexed lines: 10
 Number of unindexed lines: 5
 2Theta zeropoint: -0,01(3)
 Final 2Theta window: 0,0500

| N | 2Th[obs] | H | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int. | d[obs] | d[calc] |
|---|----------|---|---|---|-----------|----------|------|--------|---------|
| 1 | 23,503 | 1 | 0 | 1 | 23,458 | 0,0448 | 17,5 | 3,7821 | 3,7893 |
| 2 | 30,592 | 1 | 0 | 3 | 30,584 | 0,0079 | 36,1 | 2,92 | 2,9207 |
| 3 | 31,899 | 1 | 1 | 0 | 31,917 | -0,0173 | 100 | 2,8032 | 2,8017 |

Indizierungen

| | | | | | | | | | |
|----|--------|---------------------|---|---|--------|---------|------|--------|--------|
| 4 | 42,585 | 1 | 1 | 4 | 42,618 | -0,0323 | 5,7 | 2,1213 | 2,1197 |
| 5 | 45,751 | 2 | 0 | 0 | 45,762 | -0,0112 | 33,3 | 1,9816 | 1,9811 |
| 6 | 52,042 | 2 | 1 | 1 | 52,049 | -0,0074 | 6,5 | 1,7559 | 1,7556 |
| 7 | 53,779 | --- not indexed --- | | | | | 8 | 1,7032 | |
| 8 | 56,029 | 2 | 1 | 3 | 56,046 | -0,0172 | 20,2 | 1,64 | 1,6395 |
| 9 | 63,556 | 2 | 1 | 5 | 63,539 | 0,0173 | 2,4 | 1,4627 | 1,4631 |
| 10 | 66,708 | 2 | 2 | 0 | 66,717 | -0,0088 | 8,5 | 1,401 | 1,4009 |
| 11 | 73,744 | --- not indexed --- | | | | | 2,2 | 1,2838 | |
| 12 | 74,683 | --- not indexed --- | | | | | 2,7 | 1,2699 | |
| 13 | 75,182 | 3 | 0 | 3 | 75,158 | 0,0244 | 4 | 1,2627 | 1,2631 |
| 14 | 75,816 | --- not indexed --- | | | | | 8,1 | 1,2538 | |
| 15 | 82,196 | --- not indexed --- | | | | | 2,6 | 1,1718 | |

Average delta(2Theta)= 0,019

Maximum delta(2Theta)= 0,045 (peak 1) = 2,4 * average

Figure of Merit F(10)= 15,6 (0,019, 34)

Durbin-Watson serial correlation = 1,573 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 0,00020919

D3-2

Wavelength: 1,540598

Number of accepted peaks: 16

2Theta window: 0,020

2Theta zeropoint: -0,0273 (refineable)

Symmetry: Tetragonal I

Spacegroup: I 4/m m m (No. 123)

Initial cell parameters:

Cell_A: 3,9638

Cell_C: 12,9680

Refined cell parameters:

Cell_A: 3,9638(8)

Cell_C: 12,968(4)

Cell_Volume: 203,75(11)

Number of single indexed lines: 11

Number of unindexed lines: 5

2Theta zeropoint: -0,027(12)

Final 2Theta window: 0,0200

| N | 2Th[obs] | H | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int. | d[obs] | d[calc] |
|----|----------|---------------------|---|---|-----------|----------|------|--------|---------|
| 1 | 23,468 | 1 | 0 | 1 | 23,449 | 0,019 | 20,3 | 3,7877 | 3,7907 |
| 2 | 30,558 | 1 | 0 | 3 | 30,576 | -0,0174 | 42,8 | 2,9231 | 2,9215 |
| 3 | 31,895 | 1 | 1 | 0 | 31,904 | -0,009 | 100 | 2,8036 | 2,8028 |
| 4 | 42,388 | --- not indexed --- | | | | | 6,5 | 2,1307 | |
| 5 | 45,744 | 2 | 0 | 0 | 45,743 | 0,0006 | 32,9 | 1,9819 | 1,9819 |
| 6 | 52,041 | 2 | 1 | 1 | 52,027 | 0,0135 | 6,6 | 1,7559 | 1,7563 |
| 7 | 53,042 | --- not indexed --- | | | | | 4,5 | 1,7251 | |
| 8 | 53,872 | --- not indexed --- | | | | | 7,1 | 1,7005 | |
| 9 | 54,646 | 1 | 0 | 7 | 54,642 | 0,0041 | 4,9 | 1,6782 | 1,6783 |
| 10 | 56,012 | 2 | 1 | 3 | 56,025 | -0,0125 | 23,6 | 1,6404 | 1,6401 |
| 11 | 63,652 | 2 | 0 | 6 | 63,651 | 0,001 | 2,8 | 1,4607 | 1,4607 |
| 12 | 66,687 | 2 | 2 | 0 | 66,687 | 0,0003 | 7,5 | 1,4014 | 1,4014 |
| 13 | 74,191 | --- not indexed --- | | | | | 3,1 | 1,2771 | |
| 14 | 75,135 | 3 | 0 | 3 | 75,125 | 0,0098 | 3,5 | 1,2634 | 1,2636 |
| 15 | 75,827 | 3 | 1 | 0 | 75,836 | -0,0095 | 6,2 | 1,2536 | 1,2535 |
| 16 | 82,197 | --- not indexed --- | | | | | 3 | 1,1718 | |

Average delta(2Theta)= 0,009
 Maximum delta(2Theta)= 0,019 (peak 1) = 2,2 * average
 Figure of Merit F(11)= 36,8 (0,009, 34)
 Durbin-Watson serial correlation = 2,155 (not significant)
 $\text{Sqrt}[\text{sum}(w * \text{delta}(q)^2) / (\text{Nobs} - \text{Nvar})] = 9,9702\text{e-}005$

D3-3

Wavelength: 1,540598
 Number of accepted peaks: 13
 2Theta window: 0,030
 2Theta zeropoint: 0,0200 (refineable)
 Symmetry: Tetragonal I
 Spacegroup: I 4/m m m (No. 123)
 Initial cell parameters:
 Cell_A: 3,9669
 Cell_C: 12,9930
 Refined cell parameters:
 Cell_A: 3,9669(15)
 Cell_C: 12,9993(12)
 Cell_Volume: 204,5(3)
 Number of single indexed lines: 9
 Number of unindexed lines: 4
 2Theta zeropoint: 0,020(23)
 Final 2Theta window: 0,0300

| N | 2Th[obs] | H | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int. | d[obs] | d[calc] |
|----|----------|---------------------|---|---|-----------|----------|------|--------|---------|
| 1 | 23,447 | 1 | 0 | 1 | 23,428 | 0,0185 | 18,2 | 3,7911 | 3,794 |
| 2 | 30,565 | 1 | 0 | 3 | 30,535 | 0,03 | 36,3 | 2,9225 | 2,9253 |
| 3 | 31,852 | 1 | 1 | 0 | 31,878 | -0,0263 | 100 | 2,8073 | 2,805 |
| 4 | 42,527 | 1 | 1 | 4 | 42,549 | -0,0225 | 6 | 2,1241 | 2,123 |
| 5 | 45,695 | 2 | 0 | 0 | 45,705 | -0,0101 | 34 | 1,9839 | 1,9835 |
| 6 | 53,758 | --- not indexed --- | | | | | 8,2 | 1,7038 | |
| 7 | 55,964 | 2 | 1 | 3 | 55,967 | -0,0031 | 19,9 | 1,6417 | 1,6417 |
| 8 | 63,562 | 2 | 0 | 6 | 63,559 | 0,0033 | 3,4 | 1,4626 | 1,4626 |
| 9 | 66,681 | --- not indexed --- | | | | | 9,2 | 1,4015 | |
| 10 | 70,162 | --- not indexed --- | | | | | 1,2 | 1,3403 | |
| 11 | 75,032 | 3 | 0 | 3 | 75,048 | -0,0152 | 4,4 | 1,2649 | 1,2647 |
| 12 | 75,792 | 3 | 1 | 0 | 75,767 | 0,0256 | 5,3 | 1,2541 | 1,2544 |
| 13 | 82,085 | --- not indexed --- | | | | | 3,1 | 1,1731 | |

Average delta(2Theta)= 0,017
 Maximum delta(2Theta)= 0,030 (peak 2) = 1,7 * average
 Figure of Merit F(9)= 15,4 (0,017, 34)
 Durbin-Watson serial correlation = 1,803 (not significant)
 $\text{Sqrt}[\text{sum}(w * \text{delta}(q)^2) / (\text{Nobs} - \text{Nvar})] = 0,00019303$

D4-1

Wavelength: 1,540598
 Number of accepted peaks: 18
 2Theta window: 0,030
 2Theta zeropoint: -0,0084 (refineable)
 Symmetry: Tetragonal I
 Spacegroup: I 4/m m m (No. 123)
 Initial cell parameters:
 Cell_A: 3,9722
 Cell_C: 12,8980
 Refined cell parameters:
 Cell_A: 3,9722(15)
 Cell_C: 12,898(12)

Indizierungen

Cell_Volume: 203,52(9)

Number of single indexed lines: 14

Number of unindexed lines: 4

2Theta zeropoint: -0,008(11)

Final 2Theta window: 0,0300

| N | 2Th[obs] | H | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int. | d[obs] | d[calc] |
|----|----------|---------------------|---|----|-----------|----------|------|--------|---------|
| 1 | 23,423 | 1 | 0 | 1 | 23,414 | 0,0091 | 19,1 | 3,7948 | 3,7963 |
| 2 | 27,618 | 0 | 0 | 4 | 27,641 | -0,0229 | 1,7 | 3,2272 | 3,2246 |
| 3 | 30,606 | 1 | 0 | 3 | 30,617 | -0,0112 | 36 | 2,9187 | 2,9176 |
| 4 | 31,832 | 1 | 1 | 0 | 31,834 | -0,0017 | 100 | 2,8089 | 2,8088 |
| 5 | 42,452 | --- not indexed --- | | | | | 3,2 | 2,1276 | |
| 6 | 42,674 | 1 | 1 | 4 | 42,655 | 0,0191 | 2,7 | 2,1171 | 2,118 |
| 7 | 45,647 | 2 | 0 | 0 | 45,64 | 0,0068 | 32,4 | 1,9858 | 1,9861 |
| 8 | 47,784 | --- not indexed --- | | | | | 1,4 | 1,9019 | |
| 9 | 51,924 | 2 | 1 | 1 | 51,916 | 0,0075 | 6,1 | 1,7596 | 1,7598 |
| 10 | 53,918 | --- not indexed --- | | | | | 6,2 | 1,6991 | |
| 11 | 55,954 | 2 | 1 | 3 | 55,962 | -0,0073 | 22 | 1,642 | 1,6418 |
| 12 | 63,765 | 2 | 0 | 6 | 63,745 | 0,0204 | 2,5 | 1,4584 | 1,4588 |
| 13 | 66,537 | 2 | 2 | 0 | 66,527 | 0,0097 | 7,7 | 1,4042 | 1,4044 |
| 14 | 71,564 | 3 | 0 | 1 | 71,58 | -0,0161 | 0,9 | 1,3174 | 1,3172 |
| 15 | 73,9 | --- not indexed --- | | | | | 1,5 | 1,2814 | |
| 16 | 74,973 | 3 | 0 | 3 | 74,995 | -0,0221 | 4,7 | 1,2657 | 1,2654 |
| 17 | 75,656 | 3 | 1 | 0 | 75,647 | 0,0087 | 6,9 | 1,256 | 1,2561 |
| 18 | 82,168 | 1 | 1 | 10 | 82,168 | -0,0001 | 3 | 1,1722 | 1,1722 |

Average delta(2Theta)= 0,012

Maximum delta(2Theta)= 0,023 (peak 2) = 2,0 * average

Figure of Merit F(14)= 35,4 (0,012, 34)

Durbin-Watson serial correlation = 1,826 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 0,0001183

D4-2

Wavelength: 1,540598

Number of accepted peaks: 17

2Theta window: 0,030

2Theta zeropoint: -0,0083 (refineable)

Symmetry: Tetragonal I

Spacegroup: I 4/m m m (No. 123)

Initial cell parameters:

Cell_A: 3,9702

Cell_C: 12,9560

Refined cell parameters:

Cell_A: 3,9702(10)

Cell_C: 12,956(5)

Cell_Volume: 204,22(13)

Number of single indexed lines: 11

Number of unindexed lines: 6

2Theta zeropoint: -0,008(16)

Final 2Theta window: 0,0300

| N | 2Th[obs] | H | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int. | d[obs] | d[calc] |
|---|----------|---------------------|---|---|-----------|----------|------|--------|---------|
| 1 | 23,435 | 1 | 0 | 1 | 23,416 | 0,0183 | 22 | 3,793 | 3,796 |
| 2 | 30,541 | 1 | 0 | 3 | 30,561 | -0,0201 | 47,7 | 2,9247 | 2,9228 |
| 3 | 31,836 | 1 | 1 | 0 | 31,851 | -0,0151 | 100 | 2,8086 | 2,8073 |
| 4 | 41,237 | --- not indexed --- | | | | | 1,9 | 2,1875 | |
| 5 | 42,476 | --- not indexed --- | | | | | 6,9 | 2,1265 | |

| | | | | | | | | | |
|----|--------|---------------------|---|---|--------|---------|------|--------|--------|
| 6 | 45,662 | 2 | 0 | 0 | 45,666 | -0,0033 | 31,1 | 1,9852 | 1,9851 |
| 7 | 51,961 | 2 | 1 | 1 | 51,94 | 0,0208 | 6,4 | 1,7584 | 1,7591 |
| 8 | 53,414 | --- not indexed --- | | | | | 6,7 | 1,714 | |
| 9 | 54,257 | --- not indexed --- | | | | | 5,2 | 1,6893 | |
| 10 | 55,957 | 2 | 1 | 3 | 55,949 | 0,0084 | 26 | 1,6419 | 1,6422 |
| 11 | 63,615 | 2 | 0 | 6 | 63,618 | -0,003 | 2,9 | 1,4615 | 1,4614 |
| 12 | 66,572 | 2 | 2 | 0 | 66,566 | 0,0058 | 7,6 | 1,4036 | 1,4037 |
| 13 | 73,92 | 2 | 1 | 7 | 73,909 | 0,011 | 2,2 | 1,2811 | 1,2813 |
| 14 | 74,976 | 3 | 0 | 3 | 75,003 | -0,0266 | 4,7 | 1,2657 | 1,2653 |
| 15 | 75,697 | 3 | 1 | 0 | 75,693 | 0,0039 | 7 | 1,2554 | 1,2555 |
| 16 | 82,067 | --- not indexed --- | | | | | 3,8 | 1,1733 | |
| 17 | 82,935 | --- not indexed --- | | | | | 0,5 | 1,1633 | |

Average $\Delta(2\theta) = 0,012$

Maximum $\Delta(2\theta) = 0,027$ (peak 14) = $2,1 \cdot \text{average}$

Figure of Merit $F(11) = 25,4$ (0,012, 35)

Durbin-Watson serial correlation = 2,308 (not significant)

$\text{Sqrt}[\text{sum}(w \cdot \Delta(q)^2) / (\text{Nobs} - \text{Nvar})] = 0,00013515$

D4-3

Wavelength: 1,540598

Number of accepted peaks: 19

2θ window: 0,040

2θ zeropoint: -0,0044 (refineable)

Symmetry: Tetragonal I

Spacegroup: I 4/m m m (No. 123)

Initial cell parameters:

Cell_A: 3,9714

Cell_C: 12,8910

Refined cell parameters:

Cell_A: 3,9714(9)

Cell_C: 12,891(5)

Cell_Volume: 203,31(12)

Number of single indexed lines: 15

Number of unindexed lines: 4

2θ zeropoint: -0,004(15)

Final 2θ window: 0,0400

| N | 2Th[obs] | H | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int. | d[obs] | d[calc] |
|----|----------|---------------------|---|---|-----------|----------|------|--------|---------|
| 1 | 23,426 | 1 | 0 | 1 | 23,42 | 0,0061 | 22,9 | 3,7944 | 3,7954 |
| 2 | 30,626 | 1 | 0 | 3 | 30,629 | -0,0026 | 62,2 | 2,9167 | 2,9165 |
| 3 | 31,842 | 1 | 1 | 0 | 31,841 | 0,001 | 100 | 2,8081 | 2,8082 |
| 4 | 41,705 | 1 | 0 | 5 | 41,736 | -0,0305 | 3,3 | 2,164 | 2,1625 |
| 5 | 42,577 | --- not indexed --- | | | | | 7,7 | 2,1217 | |
| 6 | 45,656 | 2 | 0 | 0 | 45,651 | 0,005 | 31,5 | 1,9855 | 1,9857 |
| 7 | 47,797 | --- not indexed --- | | | | | 2 | 1,9014 | |
| 8 | 51,941 | 2 | 1 | 1 | 51,928 | 0,0122 | 5,9 | 1,7591 | 1,7594 |
| 9 | 53,831 | --- not indexed --- | | | | | 10,4 | 1,7016 | |
| 10 | 54,91 | 1 | 0 | 7 | 54,913 | -0,0028 | 2,1 | 1,6707 | 1,6707 |
| 11 | 55,98 | 2 | 1 | 3 | 55,978 | 0,0018 | 30,4 | 1,6413 | 1,6414 |
| 12 | 63,795 | 2 | 0 | 6 | 63,772 | 0,0225 | 4,5 | 1,4578 | 1,4583 |
| 13 | 66,54 | 2 | 2 | 0 | 66,543 | -0,0031 | 7,6 | 1,4042 | 1,4041 |
| 14 | 73,547 | 2 | 2 | 4 | 73,513 | 0,0339 | 1,6 | 1,2867 | 1,2872 |
| 15 | 74,114 | 2 | 1 | 7 | 74,106 | 0,0076 | 2,5 | 1,2783 | 1,2784 |
| 16 | 74,978 | 3 | 0 | 3 | 75,016 | -0,0379 | 5,2 | 1,2657 | 1,2651 |

Indizierungen

| | | | | | | | | | |
|----|--------|---------------------|---|---|--------|---------|-----|--------|--------|
| 17 | 75,658 | 3 | 1 | 0 | 75,666 | -0,0077 | 6,8 | 1,256 | 1,2559 |
| 18 | 81,891 | 2 | 2 | 6 | 81,896 | -0,0051 | 3,5 | 1,1754 | 1,1754 |
| 19 | 82,495 | --- not indexed --- | | | | | 2,6 | 1,1683 | |

Average delta(2Theta)= 0,012

Maximum delta(2Theta)= 0,038 (peak 16) = 3,2 * average

Figure of Merit F(15)= 35,8 (0,012, 35)

Durbin-Watson serial correlation = 1,944 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 0,00014718

D5-1

Wavelength: 1,540598

Number of accepted peaks: 20

2Theta window: 0,040

2Theta zeropoint: -0,0390 (refineable)

Symmetry: Tetragonal I

Spacegroup: I 4/m m m (No. 123)

Initial cell parameters:

Cell_A: 3,9773

Cell_C: 12,9190

Refined cell parameters:

Cell_A: 3,9773(10)

Cell_C: 12,919(3)

Cell_Volume: 204,37(11)

Number of single indexed lines: 14

Number of unindexed lines: 6

2Theta zeropoint: -0,039(14)

Final 2Theta window: 0,0400

| N | 2Th[obs] | H | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int. | d[obs] | d[calc] |
|----|----------|---------------------|---|----|-----------|----------|------|--------|---------|
| 1 | 23,396 | 1 | 0 | 1 | 23,383 | 0,0128 | 24,6 | 3,7992 | 3,8013 |
| 2 | 30,559 | 1 | 0 | 3 | 30,572 | -0,013 | 56,8 | 2,923 | 2,9218 |
| 3 | 31,802 | 1 | 1 | 0 | 31,792 | 0,0098 | 100 | 2,8116 | 2,8124 |
| 4 | 42,195 | --- not indexed --- | | | | | 3,1 | 2,14 | |
| 5 | 42,563 | 1 | 1 | 4 | 42,591 | -0,028 | 5,3 | 2,1223 | 2,121 |
| 6 | 45,585 | 2 | 0 | 0 | 45,579 | 0,006 | 30,5 | 1,9884 | 1,9887 |
| 7 | 47,763 | --- not indexed --- | | | | | 1,7 | 1,9027 | |
| 8 | 51,859 | 2 | 1 | 1 | 51,844 | 0,0146 | 6,3 | 1,7616 | 1,7621 |
| 9 | 53,686 | --- not indexed --- | | | | | 9,6 | 1,7059 | |
| 10 | 54,79 | 1 | 0 | 7 | 54,79 | -0,0004 | 2,1 | 1,6741 | 1,6741 |
| 11 | 55,872 | 2 | 1 | 3 | 55,881 | -0,0088 | 28 | 1,6442 | 1,644 |
| 12 | 63,656 | 2 | 0 | 6 | 63,644 | 0,0126 | 4 | 1,4606 | 1,4609 |
| 13 | 66,444 | 2 | 2 | 0 | 66,431 | 0,013 | 7,4 | 1,406 | 1,4062 |
| 14 | 69,695 | --- not indexed --- | | | | | 1,2 | 1,3481 | |
| 15 | 71,407 | --- not indexed --- | | | | | 0,7 | 1,3199 | |
| 16 | 73,841 | --- not indexed --- | | | | | 2,3 | 1,2823 | |
| 17 | 74,842 | 3 | 0 | 3 | 74,88 | -0,038 | 5,1 | 1,2676 | 1,2671 |
| 18 | 75,542 | 3 | 1 | 0 | 75,533 | 0,009 | 6,7 | 1,2576 | 1,2577 |
| 19 | 82,012 | 1 | 1 | 10 | 82,014 | -0,0022 | 4 | 1,174 | 1,174 |
| 20 | 87,206 | 2 | 1 | 9 | 87,193 | 0,0128 | 1,6 | 1,1169 | 1,1171 |

Average delta(2Theta)= 0,013

Maximum delta(2Theta)= 0,038 (peak 17) = 2,9 * average

Figure of Merit F(14)= 29,3 (0,013, 37)

Durbin-Watson serial correlation = 2,679 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 0,00013874

D5-2

Wavelength: 1,540598

Number of accepted peaks: 21

2Theta window: 0,030

2Theta zeropoint: -0,0327 (refineable)

Symmetry: Tetragonal I

Spacegroup: I 4/m m m (No. 123)

Initial cell parameters:

Cell_A: 3,9828

Cell_C: 12,8560

Refined cell parameters:

Cell_A: 3,9828(8)

Cell_C: 12,856(3)

Cell_Volume: 203,93(10)

Number of single indexed lines: 17

Number of unindexed lines: 4

2Theta zeropoint: -0,033(13)

Final 2Theta window: 0,0300

| N | 2Th[obs] | H | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int. | d[obs] | d[calc] |
|----|----------|---------------------|---|---|-----------|----------|------|--------|---------|
| 1 | 23,369 | 1 | 0 | 1 | 23,363 | 0,0051 | 26,6 | 3,8036 | 3,8044 |
| 2 | 30,606 | 1 | 0 | 3 | 30,62 | -0,0142 | 60,9 | 2,9187 | 2,9174 |
| 3 | 31,758 | 1 | 1 | 0 | 31,747 | 0,011 | 100 | 2,8153 | 2,8163 |
| 4 | 42,291 | --- not indexed --- | | | | | 2,5 | 2,1354 | |
| 5 | 42,634 | 1 | 1 | 4 | 42,651 | -0,0175 | 5,8 | 2,119 | 2,1181 |
| 6 | 45,529 | 2 | 0 | 0 | 45,513 | 0,0162 | 32,8 | 1,9907 | 1,9914 |
| 7 | 47,756 | 2 | 0 | 2 | 47,776 | -0,0204 | 2 | 1,903 | 1,9022 |
| 8 | 51,795 | 2 | 1 | 1 | 51,774 | 0,021 | 6,7 | 1,7636 | 1,7643 |
| 9 | 53,771 | --- not indexed --- | | | | | 8,2 | 1,7034 | |
| 10 | 55,008 | 1 | 0 | 7 | 55,016 | -0,0075 | 2,4 | 1,668 | 1,6678 |
| 11 | 55,855 | 2 | 1 | 3 | 55,853 | 0,0018 | 31,7 | 1,6447 | 1,6447 |
| 12 | 63,738 | 2 | 0 | 6 | 63,752 | -0,0139 | 4,1 | 1,459 | 1,4587 |
| 13 | 66,354 | 2 | 2 | 0 | 66,328 | 0,0261 | 7,4 | 1,4076 | 1,4081 |
| 14 | 69,92 | 1 | 0 | 9 | 69,905 | 0,0157 | 1,2 | 1,3443 | 1,3446 |
| 15 | 71,351 | 3 | 0 | 1 | 71,367 | -0,0153 | 0,9 | 1,3208 | 1,3206 |
| 16 | 73,406 | --- not indexed --- | | | | | 1,3 | 1,2888 | |
| 17 | 74,107 | 2 | 1 | 7 | 74,091 | 0,0153 | 2,2 | 1,2784 | 1,2786 |
| 18 | 74,784 | 3 | 0 | 3 | 74,807 | -0,0228 | 5,4 | 1,2685 | 1,2681 |
| 19 | 75,413 | 3 | 1 | 0 | 75,411 | 0,0015 | 6,2 | 1,2594 | 1,2595 |
| 20 | 82,017 | --- not indexed --- | | | | | 3,9 | 1,1739 | |
| 21 | 87,457 | 2 | 1 | 9 | 87,459 | -0,0022 | 1,5 | 1,1144 | 1,1143 |

Average delta(2Theta)= 0,013

Maximum delta(2Theta)= 0,026 (peak 13) = 2,0 * average

Figure of Merit F(17)= 35,3 (0,013, 36)

Durbin-Watson serial correlation = 2,114 (not significant)

 $\text{Sqrt}[\text{sum}(w * \text{delta}(q)^2) / (\text{Nobs} - \text{Nvar})] = 0,00012816$ **D5-3**

Wavelength: 1,540598

Number of accepted peaks: 19

2Theta window: 0,050

2Theta zeropoint: -0,0102 (refineable)

Symmetry: Tetragonal I

Spacegroup: I 4/m m m (No. 123)

Initial cell parameters:

Cell_A: 3,9747

Indizierungen

Cell_C: 12,8990

Refined cell parameters:

Cell_A: 3,9747(15)

Cell_C: 12,899(3)

Cell_Volume: 203,78(16)

Number of single indexed lines: 12

Number of unindexed lines: 7

2Theta zeropoint: -0,010(19)

Final 2Theta window: 0,0500

| N | 2Th[obs] | H | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int. | d[obs] | d[calc] |
|----|----------|---------------------|---|----|-----------|----------|------|--------|---------|
| 1 | 23,407 | 1 | 0 | 1 | 23,401 | 0,0061 | 27,1 | 3,7975 | 3,7985 |
| 2 | 30,583 | 1 | 0 | 3 | 30,606 | -0,0227 | 77,1 | 2,9207 | 2,9186 |
| 3 | 31,809 | 1 | 1 | 0 | 31,814 | -0,0046 | 100 | 2,811 | 2,8106 |
| 4 | 42,106 | --- not indexed --- | | | | | 4,9 | 2,1443 | |
| 5 | 42,649 | 1 | 1 | 4 | 42,639 | 0,0108 | 7,3 | 2,1182 | 2,1187 |
| 6 | 45,608 | 2 | 0 | 0 | 45,61 | -0,0018 | 29,6 | 1,9874 | 1,9874 |
| 7 | 47,784 | --- not indexed --- | | | | | 2,3 | 1,9019 | |
| 8 | 51,887 | 2 | 1 | 1 | 51,882 | 0,0051 | 6,1 | 1,7608 | 1,7609 |
| 9 | 53,803 | --- not indexed --- | | | | | 12,1 | 1,7025 | |
| 10 | 55,925 | 2 | 1 | 3 | 55,929 | -0,0037 | 33,3 | 1,6428 | 1,6427 |
| 11 | 63,73 | 2 | 0 | 6 | 63,721 | 0,0099 | 5,6 | 1,4591 | 1,4593 |
| 12 | 66,478 | 2 | 2 | 0 | 66,48 | -0,0017 | 7,3 | 1,4053 | 1,4053 |
| 13 | 69,733 | 1 | 0 | 9 | 69,689 | 0,0437 | 2,1 | 1,3475 | 1,3482 |
| 14 | 73,31 | 0 | 0 | 10 | 73,339 | -0,0289 | 0,8 | 1,2903 | 1,2899 |
| 15 | 74,163 | --- not indexed --- | | | | | 3,2 | 1,2775 | |
| 16 | 74,81 | --- not indexed --- | | | | | 2,6 | 1,2681 | |
| 17 | 75,485 | --- not indexed --- | | | | | 7,5 | 1,2584 | |
| 18 | 82,032 | --- not indexed --- | | | | | 4,8 | 1,1738 | |
| 19 | 87,314 | 2 | 1 | 9 | 87,326 | -0,0121 | 2,6 | 1,1158 | 1,1157 |

Average delta(2Theta)= 0,013

Maximum delta(2Theta)= 0,044 (peak 13) = 3,5 * average

Figure of Merit F(17)= 25,7 (0,013, 37)

Durbin-Watson serial correlation = 2,602 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 0,00015887

8.2.6 Partikel der Präzipitationsmethode in organisch/anorganischen Lösungsmitteln

E1-1

Wavelength: 1,540598

Number of accepted peaks: 20

2Theta window: 0,040

2Theta zeropoint: -0,0268 (refineable)

Symmetry: Tetragonal I

Spacegroup: I 4/m m m (No. 123)

Initial cell parameters:

Cell_A: 3,9897

Cell_C: 12,8320

Refined cell parameters:

Cell_A: 3,9897(9)

Cell_C: 12,832(3)

Cell_Volume: 204,26(11)

Number of single indexed lines: 16

Number of unindexed lines: 4

2Theta zeropoint: -0,027(14)

Final 2Theta window: 0,0400

| N | 2Th[obs] | H | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int. | d[obs] | d[calc] |
|----|----------|---------------------|---|---|-----------|----------|------|--------|---------|
| 1 | 13,737 | --- not indexed --- | | | | | 4,6 | 6,4409 | |
| 2 | 23,336 | 1 | 0 | 1 | 23,33 | 0,0056 | 26 | 3,8089 | 3,8098 |
| 3 | 30,612 | 1 | 0 | 3 | 30,618 | -0,0059 | 83,3 | 2,9181 | 2,9175 |
| 4 | 31,695 | 1 | 1 | 0 | 31,691 | 0,0043 | 100 | 2,8208 | 2,8211 |
| 5 | 42,355 | --- not indexed --- | | | | | 4,3 | 2,1323 | |
| 6 | 42,645 | 1 | 1 | 4 | 42,644 | 0,0013 | 6,8 | 2,1184 | 2,1185 |
| 7 | 45,436 | 2 | 0 | 0 | 45,43 | 0,0061 | 35,3 | 1,9946 | 1,9948 |
| 8 | 47,67 | 2 | 0 | 2 | 47,704 | -0,0339 | 2 | 1,9062 | 1,9049 |
| 9 | 51,685 | 2 | 1 | 1 | 51,682 | 0,0034 | 7,7 | 1,7671 | 1,7672 |
| 10 | 53,795 | --- not indexed --- | | | | | 12,6 | 1,7027 | |
| 11 | 55,113 | 1 | 0 | 7 | 55,089 | 0,0237 | 3,6 | 1,6651 | 1,6657 |
| 12 | 55,779 | 2 | 1 | 3 | 55,78 | -0,0009 | 37,1 | 1,6467 | 1,6467 |
| 13 | 63,749 | 2 | 0 | 6 | 63,747 | 0,0015 | 5,7 | 1,4587 | 1,4588 |
| 14 | 66,206 | 2 | 2 | 0 | 66,198 | 0,0073 | 9,2 | 1,4104 | 1,4106 |
| 15 | 69,991 | 1 | 0 | 9 | 70,021 | -0,0292 | 2,4 | 1,3431 | 1,3426 |
| 16 | 73,254 | 2 | 2 | 4 | 73,246 | 0,008 | 0,8 | 1,2911 | 1,2913 |
| 17 | 74,118 | 2 | 1 | 7 | 74,092 | 0,0261 | 2,5 | 1,2782 | 1,2786 |
| 18 | 74,665 | 3 | 0 | 3 | 74,683 | -0,018 | 5,8 | 1,2702 | 1,2699 |
| 19 | 75,259 | 3 | 1 | 0 | 75,258 | 0,0009 | 8 | 1,2616 | 1,2617 |
| 20 | 81,902 | --- not indexed --- | | | | | 3,8 | 1,1753 | |

Average delta(2Theta)= 0,011

Maximum delta(2Theta)= 0,034 (peak 8) = 3,1 * average

Figure of Merit F(16)= 42,8 (0,011, 34)

Durbin-Watson serial correlation = 2,553 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 0,00013135

E1-2

Wavelength: 1,540598

Number of accepted peaks: 20

2Theta window: 0,050

2Theta zeropoint: -0,0504 (refineable)

Symmetry: Tetragonal I

Spacegroup: I 4/m m m (No. 123)

Initial cell parameters:

Cell_A: 3,9902

Cell_C: 12,8150

Refined cell parameters:

Cell_A: 3,9902(8)

Cell_C: 12,815(4)

Cell_Volume: 204,04(11)

Number of single indexed lines: 18

Number of unindexed lines: 2

2Theta zeropoint: -0,050(13)

Final 2Theta window: 0,0500

| N | 2Th[obs] | H | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int. | d[obs] | d[calc] |
|---|----------|---------------------|---|---|-----------|----------|------|--------|---------|
| 1 | 13,772 | 0 | 0 | 2 | 13,809 | -0,0371 | 5,3 | 6,4247 | 6,4075 |
| 2 | 23,347 | 1 | 0 | 1 | 23,33 | 0,0166 | 27,7 | 3,8071 | 3,8098 |
| 3 | 30,644 | 1 | 0 | 3 | 30,635 | 0,0085 | 89,4 | 2,9151 | 2,9159 |
| 4 | 31,699 | 1 | 1 | 0 | 31,687 | 0,0122 | 100 | 2,8204 | 2,8215 |
| 5 | 42,556 | --- not indexed --- | | | | | 9,8 | 2,1226 | |
| 6 | 45,43 | 2 | 0 | 0 | 45,424 | 0,0058 | 35,1 | 1,9948 | 1,9951 |

Bandlücken in Abhängigkeit des Aspektverhältnisse

| | | | | | | | | | |
|----|--------|---------------------|---|---|--------|---------|------|--------|--------|
| 7 | 47,673 | 2 | 0 | 2 | 47,705 | -0,0311 | 1,9 | 1,9061 | 1,9049 |
| 8 | 51,686 | 2 | 1 | 1 | 51,677 | 0,0087 | 7,2 | 1,7671 | 1,7674 |
| 9 | 53,829 | 1 | 1 | 6 | 53,787 | 0,0425 | 13,7 | 1,7017 | 1,7029 |
| 10 | 55,15 | 1 | 0 | 7 | 55,153 | -0,0032 | 3,5 | 1,664 | 1,664 |
| 11 | 55,788 | 2 | 1 | 3 | 55,786 | 0,0022 | 42,9 | 1,6465 | 1,6466 |
| 12 | 63,791 | 2 | 0 | 6 | 63,787 | 0,005 | 6,4 | 1,4579 | 1,458 |
| 13 | 66,185 | 2 | 2 | 0 | 66,189 | -0,0045 | 10,4 | 1,4108 | 1,4107 |
| 14 | 70,108 | 1 | 0 | 9 | 70,114 | -0,0058 | 2,7 | 1,3412 | 1,3411 |
| 15 | 71,211 | 3 | 0 | 1 | 71,219 | -0,0081 | 1,1 | 1,3231 | 1,323 |
| 16 | 73,264 | 2 | 2 | 4 | 73,256 | 0,0078 | 1,2 | 1,291 | 1,2911 |
| 17 | 74,122 | 2 | 1 | 7 | 74,143 | -0,0204 | 3,4 | 1,2782 | 1,2778 |
| 18 | 74,693 | 3 | 0 | 3 | 74,684 | 0,0088 | 7,2 | 1,2698 | 1,2699 |
| 19 | 75,24 | 3 | 1 | 0 | 75,248 | -0,0076 | 8 | 1,2619 | 1,2618 |
| 20 | 81,852 | --- not indexed --- | | | | | 4,7 | 1,1759 | |

Average $\Delta(2\Theta) = 0,013$

Maximum $\Delta(2\Theta) = 0,042$ (peak 9) = $3,2 \cdot \text{average}$

Figure of Merit $F(18) = 40,4$ (0,013, 34)

Durbin-Watson serial correlation = 2,301 (not significant)

$\text{Sqrt}[\text{sum}(w \cdot \Delta(q)^2) / (\text{Nobs} - \text{Nvar})] = 0,00014616$

8.3 Bandlücken in Abhängigkeit des Aspektverhältnisse

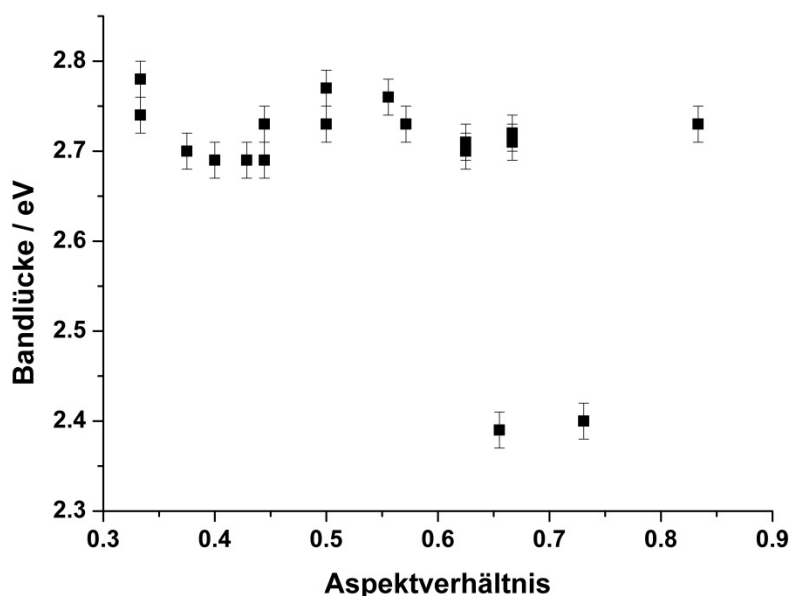


Abbildung A 1: Bandlücken in Relation zu den Aspektverhältnissen der Versuchsreihe B. Es kann kein Trend festgestellt werden.

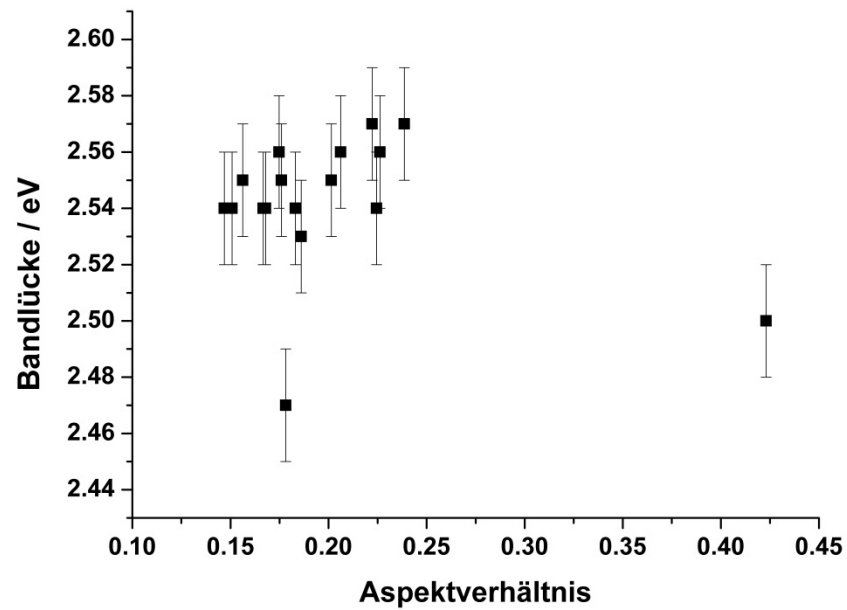


Abbildung A 2: Bandlücken in Relation zu den Aspektverhältnissen der Versuchsreihe C. Es kann kein Trend festgestellt werden.

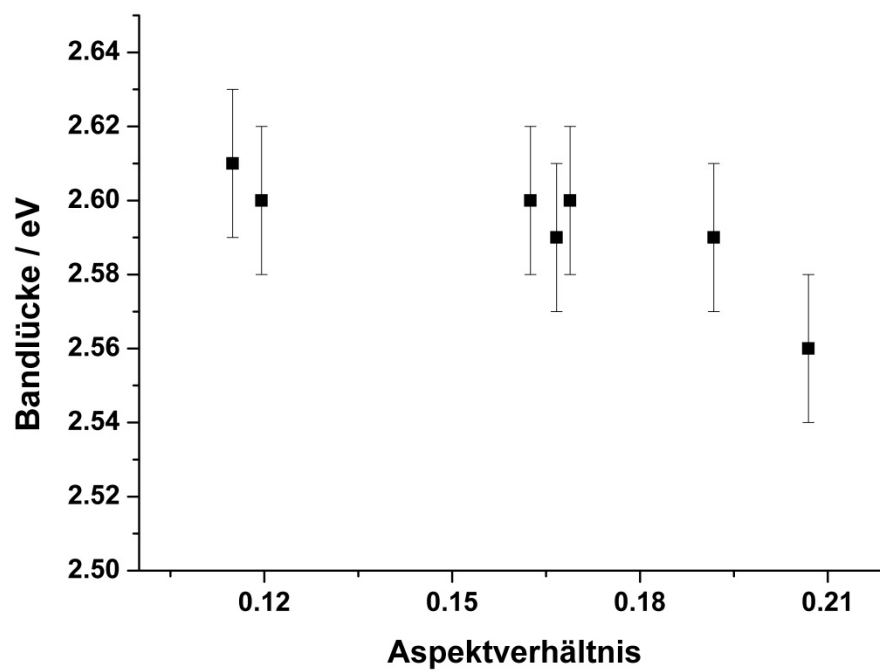


Abbildung A 3: Bandlücken in Relation zu den Aspektverhältnissen der Versuchsreihe D. Wie auch bei den vorhergehenden Versuchsreihen, kann kein Trend festgestellt werden.

8.4 Zuordnung der IR-Schwingungen

Tabelle A 7: Zuordnung der beobachteten IR-Schwingungen der Versuchsreihe A2.

| Peak Position / cm ⁻¹ | Zuordnung | Literaturstelle |
|----------------------------------|--|-----------------|
| 520 | Bi/Pb-O | |
| 880 | CH ₂ Schaukelschwingung | [175] |
| 1020 | CH ₃ COO ⁻ (Rückstand) | [176] |
| 1055 | C-O Steckschwingung | [175] |
| 1340 | CH ₂ Wippschwingung | [175] |
| 1550 | CH ₃ COO ⁻ (Rückstand) | [176] |
| 2860 | C-H symmetrische Streckschwingung | [175] |
| 2940 | C-H asymmetrische Streckschwingung | [175] |
| 3340 | O-H Streckschwingung | [175] |

8.5 UV-Vis Spektren

8.5.1 DRS Spektren

In diesem Abschnitt befinden sich die mit Hilfe der diffusen Reflexionsspektroskopie erhaltenen Spektren, aus denen die Bandlücke der Partikel berechnet wurde.

8.5.1.1 Referenz

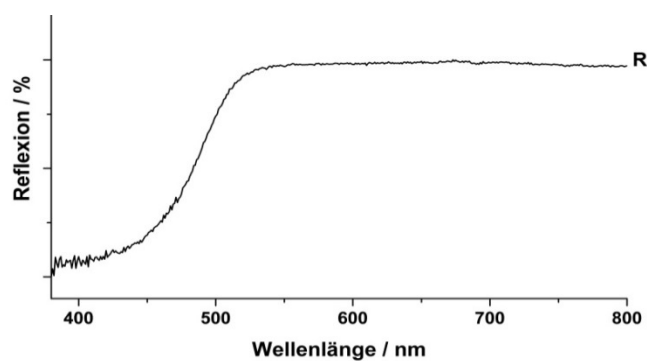


Abbildung A 4: DRS-Spektrum der Referenz.

8.5.1.2 Dispersionssynthese mit EG als Dispersionsmittel

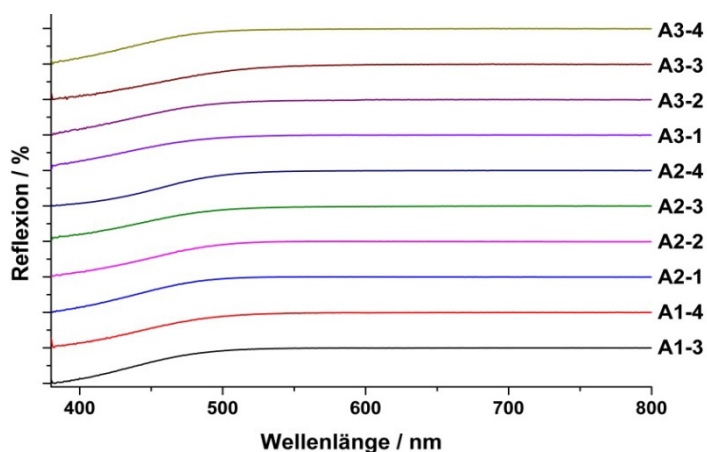


Abbildung A 5: DRS-Spektren der PbBiO₂Br-Nanopartikel, die in EG-Dispersionen hergestellt wurden.

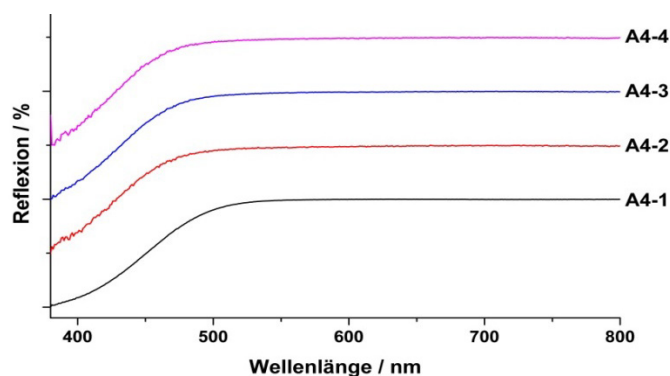


Abbildung A 6: DRS-Spektren der PbBiO₂Br-Nanopartikel, die in EG und in Anwesenheit von PAS hergestellt wurden.

8.5.1.3 Dispersionssynthese mit H₂O als Dispersionsmittel

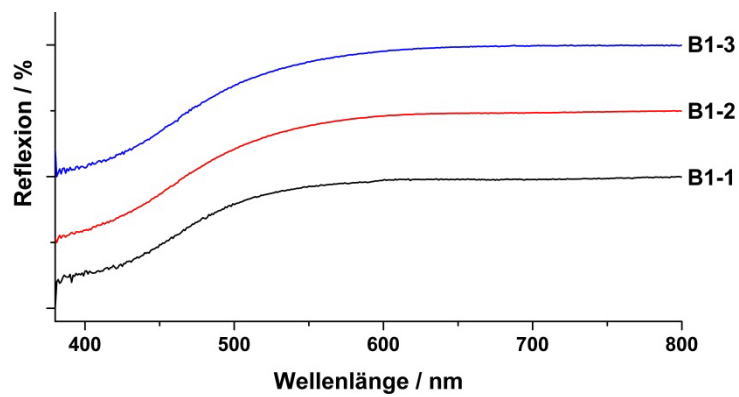


Abbildung A 7: DRS-Spektren von PbBiO₂Br-Nanopartikel, die in wässriger Suspension hergestellt wurden.

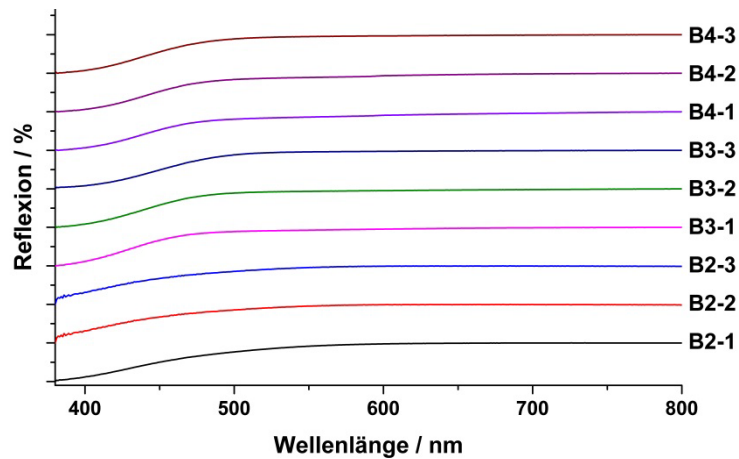


Abbildung A 8: DRS-Spektren von PbBiO₂Br-Nanopartikeln, die in wässrigen niedrigkonzentrierten PAS-Lösungen hergestellt wurden.

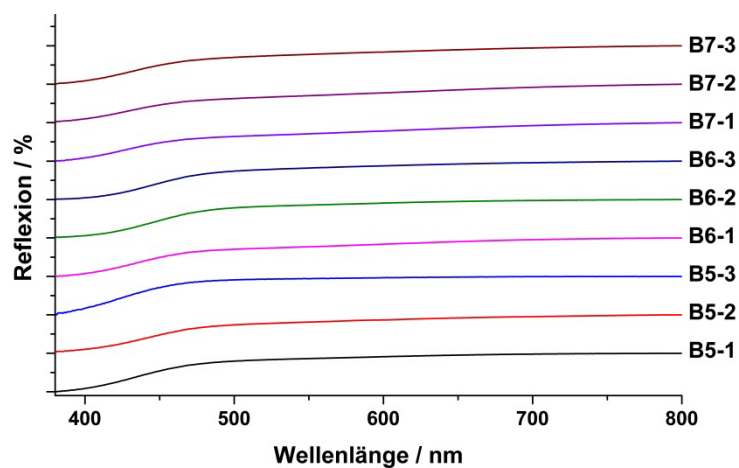


Abbildung A 9: DRS-Spektren von PbBiO₂Br-Nanopartikeln, die in wässrigen hochkonzentrierten PAS-Lösungen hergestellt wurden.

8.5.1.4 Präzipitationssynthese mit Standardkonzentrationen

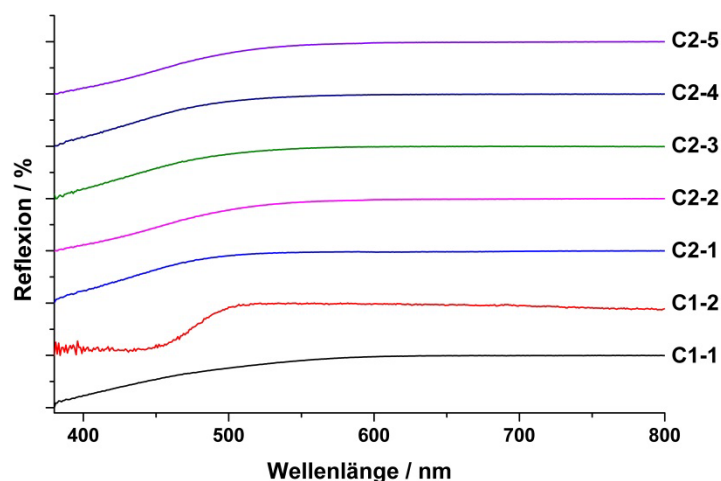


Abbildung A 10: DRS-Spektren von PbBiO₂Br-Nanopartikeln, die in wässrigen Lösungen mit verschiedenen PAS-Konzentrationen mit Hilfe der Präzipitationsmethode hergestellt wurden.

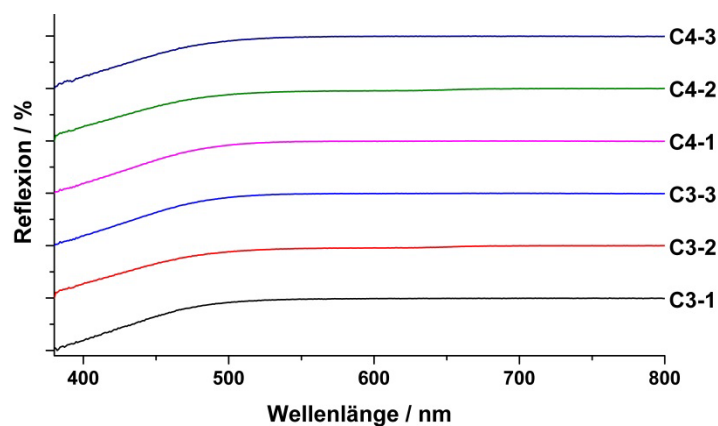


Abbildung A 11: DRS-Spektren von PbBiO₂Br-Nanopartikeln, die in wässrigen Lösungen mit Hilfe der Präzipitationsmethode hergestellt wurden. Die Lösung enthielt neben PAS auch verschiedene Mengen an D-TAB (C3-1 bis C3-3) und M-TAB (C4-1 bis C4-3).

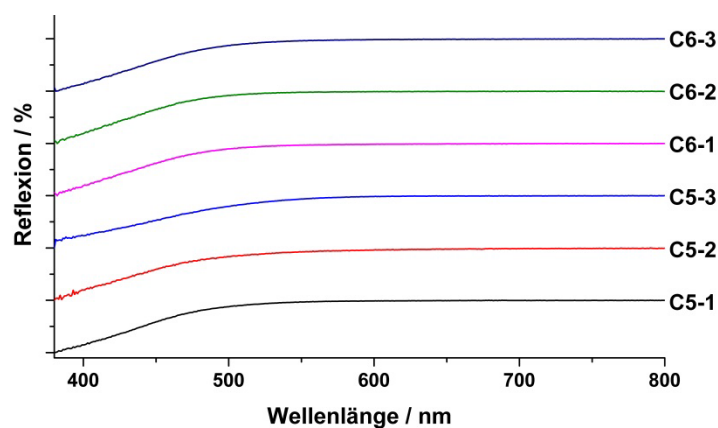


Abbildung A 12: DRS-Spektren von PbBiO₂Br-Nanopartikeln, die in wässrigen Lösungen mit Hilfe der Präzipitationsmethode hergestellt wurden. Die Lösung enthielt neben PAS auch verschiedene Mengen an C-TAB (C5-1 bis C5-3) und O-TAB (C6-1 bis C6-3).

8.5.1.5 Präzipitationsmethode mit verringerter Eduktkonzentration

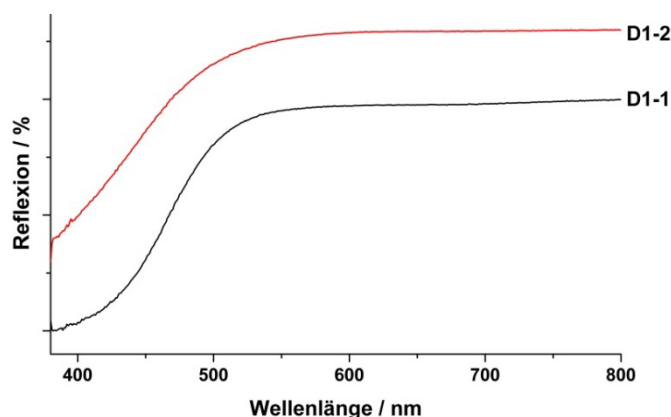


Abbildung A 13: DRS-Spektren von PbBiO_2Br -Nanopartikeln, die in wässrigen Lösungen mit Hilfe der Präzipitationsmethode bei verringerter Eduktkonzentration hergestellt wurden. **D1-1** wurde ohne, **D1-2** wurde mit PAS hergestellt.

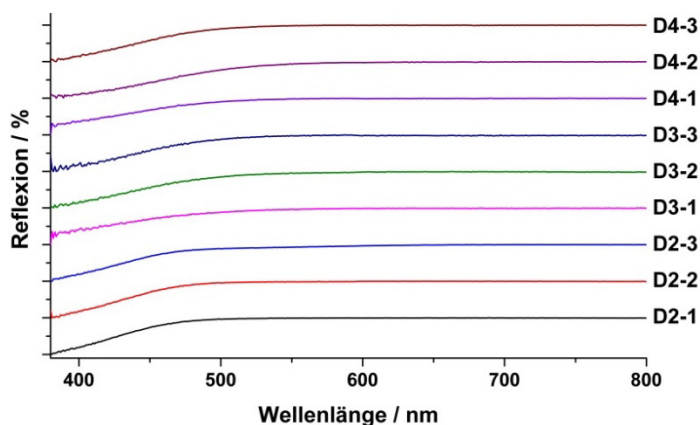


Abbildung A 14: DRS-Spektren von PbBiO_2Br -Nanopartikeln, die in wässrigen Lösungen mit Hilfe der Präzipitationsmethode bei verringerter Eduktkonzentration hergestellt wurden. Die Ansätze wurden in Anwesenheit von PAS und verschiedenen Co-Tensiden in verschiedenen Konzentrationen hergestellt.

8.5.1.6 Präzipitationsmethode in DOE/ H_2O

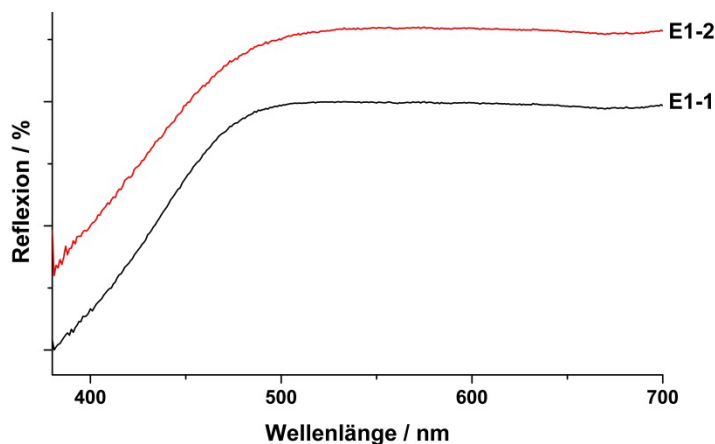


Abbildung A 15: DRS-Spektren von PbBiO_2Br -Nanopartikeln, die in einem Lösungsmittelgemisch aus H_2O und DOE mit Hilfe der Präzipitationsmethode hergestellt wurden.

8.5.2 Katalysetests

8.5.2.1 MB Spektren

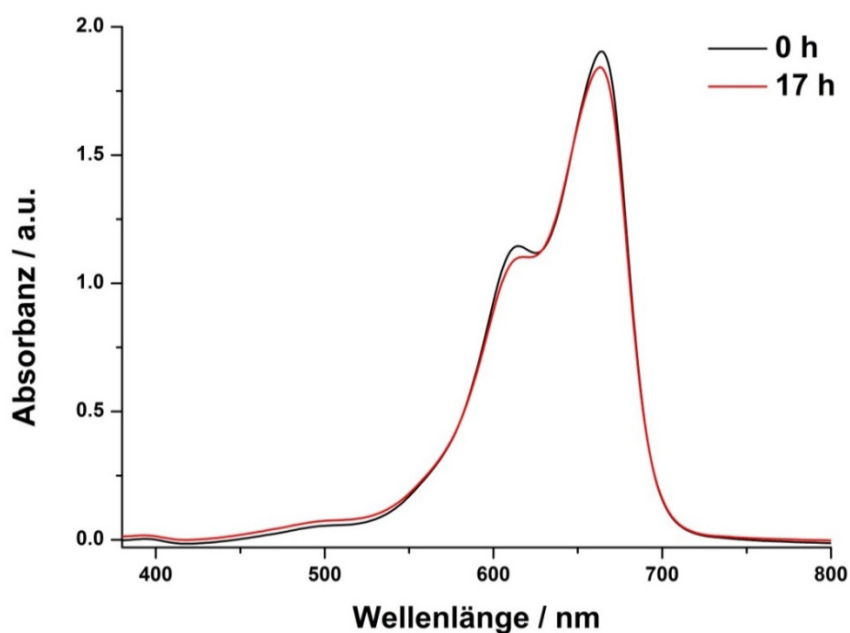


Abbildung A 16: Absorptionsspektren von *MB* ohne Beleuchtung (schwarze Kurve) und nach 17 h Beleuchtung (rote Kurve). Es wurde nur eine geringe Änderung in der Absorbanz festgestellt.

8.5.2.2 Adsorptionskorrigierter MB Abbau

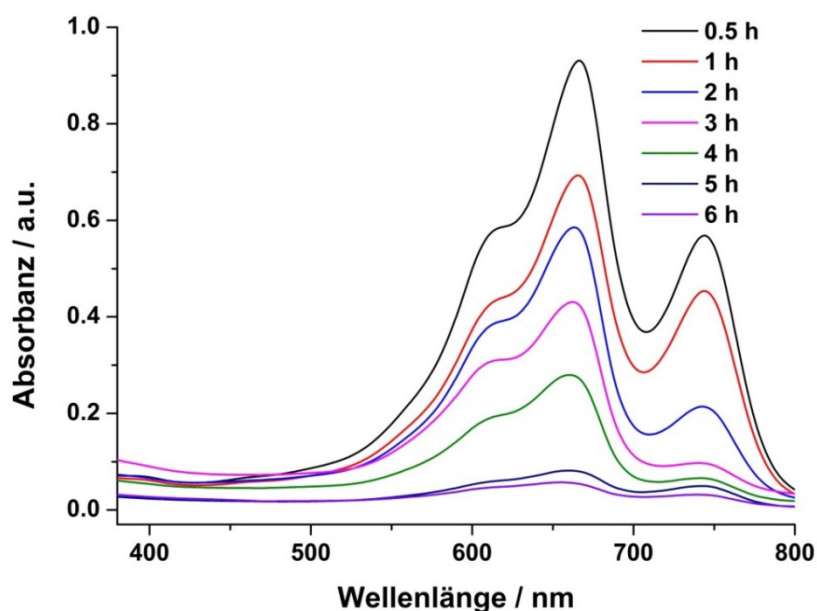


Abbildung A 17: Zeitlicher Verlauf der Absorptionsspektren des *MB*-Abbaus unter Verwendung von Ansatz **A2-2** als Photokatalysator. Sämtliche Proben wurden mit 0,5 ml HCl konz. versetzt, um den an die Partikel adsorbierten Farbstoff in Lösung zu bringen. Die erhaltenen Spektren unterscheiden sich gravierend vom reinen *MB*-Spektrum.

8.6 Versuchsparameter der enantioselektiven Alkylierung

2-BDM (133 μ l, 0,78 mmol, 1 Equivalent), Octanal (305 μ l, 195 μ mol, 2,5 Equivalente), (2R,5S)-2-tert-Butyl-3,5-Dimethylimidazolidin-4-on Hydrochlorid (33 mg, 156 μ mol, 0,2 Equivalente), 2,6-Lutidin (182 μ l, 156 μ mol, 2 Equivalente) und eine bestimmte Menge Photokatalysator (64 mg/mol Br-Alkyl, 50 mg) wurden in Acetonitril (2,5 ml) gegeben. Jedes Experiment wurde zweimal mittels Gefrierentgasung entgast. Die Proben wurden mit LEDs (λ = 440 nm, 3 W) bei Raumtemperatur bestrahlt. Jeder Ansatz wurde mit Hilfe von Acetonitril (3 x 2 ml) und Ethylacetat (2 x 2ml) filtriert. Anschließend wurden die Filtrate mit wässrigen gesättigten Lösungen von NaHCO_3 , NH_4Cl und NaCl gewaschen. Die wässrige Phase wurde daraufhin mit Ethylacetat extrahiert und die organische Phase bis zur Trockene eingeengt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Hexan:Diethylether = 6:1, R_f = 0,3) gereinigt, worauf man ein farbloses, öliges Produkt erhielt.

Der photokatalytische Verlauf wurde mit Hilfe der GC-Analyse der Reaktionsmischung nachvollzogen. Dazu entnahm man mit einer Gasdichten Spritze nach 0, 4, 7 und 12 h eine Probe (50 μ l) und versetzt diese mit dem internen Standard Chlorbenzol (2 μ l, 2,2 mg). 1 μ l dieser Mischung wurde der GC-Analyse zugeführt. Zur Kalibration des Geräts wurden zusätzlich vier Proben mit bekannter 2-BDM-Konzentration gemessen. Aus der Integration der Signale von 2-BDM aus dem Chromatogramm bestimmte man dann die Konzentration.